

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-264327

(43)Date of publication of application : 24.09.2004

(51)Int.Cl.

G02B 1/11
B32B 7/02
B32B 27/30
G02B 1/10
G02B 5/30
G02F 1/1335

(21)Application number : 2003-013922

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 22.01.2003

(72)Inventor : MURAMATSU YUZO

(54) ANTIREFLECTION FILM, POLARIZING PLATE, AND DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antireflection film which is improved in scratch resistance while having sufficient antireflection performance and stainproof property and to provide a method for manufacturing the antireflection film with high productivity.

SOLUTION: In the antireflection film where at least one hard coating layer is arranged between a transparent support and a low-refractive index layer, the hard coating layer includes a product formed by polymerization curing of (A) a multifunctional acrylate monomer with ethylene oxide or propylene oxide added and (B) a multifunctional acrylate monomer with the oxides not added. The method for manufacturing the antireflection film, with which the antireflection film can be manufactured with the high productivity, is obtained and further, the display device of the high visibility can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.10.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

The acid-resisting film characterized by including the product which carried out polymerization hardening of the polyfunctional acrylate system monomer which added (A) ethylene oxide or propylene oxide to this rebound ace court layer, and the polyfunctional acrylate system monomer which does not add (B) oxide in the acid-resisting film with which it has a low refractive-index layer and at least one-layer rebound ace court layer on a transparence base material, and the rebound ace court layer has been arranged between a transparence base material and a low refractive-index layer.

[Claim 2]

The manufacture approach of the acid-resisting film according to claim 1 characterized by beginning to roll the transparence base material of a roll gestalt continuously, and carrying out coating of at least one of a rebound ace court layer and low refractive-index layers to one field of this transparence base material by which volume appearance was carried out by the micro gravure coat method.

[Claim 3]

the polarizing plate which has the polarization film and the protection film of two sheets -- it is -- an acid-resisting film according to claim 1 -- this -- the polarizing plate characterized by using as at least one side of the protection films of two sheets.

[Claim 4]

The display unit characterized by using the low refractive-index layer of an acid-resisting film according to claim 1 for the outermost surface of a display.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to an acid-resisting film, a polarizing plate, and a display unit.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Generally, an acid-resisting film is arranged in the outermost surface of a display in a cathode-ray tube indicating equipment (CRT) and a display unit like a plasma display (PDP) electroluminescence display (ELD) or a liquid crystal display (LCD), reduces a reflection factor using the principle of optical interference, and has the function to prevent reflected [the contrast lowering by the echo of outdoor daylight or an image].

[0003]

What has a rebound ace court layer and a low refractive-index layer on a transparence base material as an acid-resisting film is known. Moreover, in order to reduce the above-mentioned reflection factor, it turns out that this low refractive-index layer must fully be formed into a low refractive index. For example, with the acid-resisting film which uses triacetyl cellulose as a base material and uses UV hardening coat of dipentaerythritol hexaacrylate as the binder principal component of a rebound ace court layer, in order to make average reflectance in 450nm to 650nm 1.6% or less, it is necessary to make the refractive index of a low refractive-index layer or less into 1.40. As a with a refractive index of 1.40 or less raw material, the fluorine-containing compound with a large fluorine content in magnesium fluoride, a calcium fluoride, and the organic substance is mentioned with an inorganic substance. However, since these fluorine compounds do not have cohesive force, only the scarce film of abrasion-proof nature is obtained and they do not fit the film arranged to the outermost surface of a display. In order to secure sufficient abrasion-proof nature, when the compound which can raise the abrasion-proof nature known until now was used on the other hand, there was a problem to which a reflection factor becomes large.

Thus, the coexistence on reflection factor lowering and an abrasion-proof disposition was a technical problem from before.

[0004]

In order to solve the above-mentioned technical problem, the technique of reducing a reflection factor is indicated by enlarging the refractive index of a rebound ace court layer (for example, patent reference 1 reference.). However, since the refractive-index difference with a base material was large, the irregular color of a film occurred, and such a high refractive-index rebound ace court layer had the difficulty which carries out the amplitude also of the wavelength dependency of a reflection factor greatly.

[0005]

Moreover, although invention about an anti-dazzle property antireflection film which is excellent in gas barrier property, anti-dazzle property, and acid resistibility was indicated (for example, patent reference 2 reference.), since the oxidation silicon film by CVD was indispensable, there was a difficulty that it is

inferior to productivity as compared with wet spreading.

[0006]

It is also one of the amelioration means to, strengthen adhesion between each stratum functionale on the other hand, in order to raise the abrasion-proof nature of the film for the outermost surfaces. For example, the binder polymer, (B) photopolymerization initiator which have the (A) carboxyl group, (C) Although improving the adhesion of a photopolymer constituent by containing ethylene oxide addition trimethylolpropane triacrylate was indicated (for example, patent reference 3 reference), the further amelioration was desired in the point of abrasion-proof nature.

[0007]

[Patent reference 1]

JP,7-287102,A

[Patent reference 2]

JP,7-333404,A

[Patent reference 3]

JP,7-56334,A

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

The object of this invention is offering the acid-resisting film whose abrasion-proof nature's improved, having sufficient acid resistibility ability and antifouling property.

Moreover, another object of this invention is the manufacture approach of the acid-resisting film whose abrasion-proof nature has sufficient acid resistibility ability and antifouling property, and improved, and is offering the manufacture approach manufacture effectiveness's being very high.

Furthermore, also let it be the object of this invention to offer the polarizing plate and display unit using such an acid-resisting film.

[0009]

[Means for Solving the Problem]

According to this invention, the acid-resisting film, polarizing plate, and display unit of the following configuration are offered, and the above-mentioned object is attained.

(1) The acid-resisting film characterized by including the product which carried out polymerization hardening of the polyfunctional acrylate system monomer of three or more organic functions which added (A) ethylene oxide or propylene oxide to this rebound ace court layer, and the polyfunctional acrylate system monomer which does not add (B) oxide in the acid-resisting film with which it has a low refractive-index layer and at least one-layer rebound ace court layer on a transparence base material, and the rebound ace court layer has been arranged between a transparence base material and a low refractive-index layer.

(2) An acid-resisting film given in (1) characterized by the numbers of mols of ethylene oxide or propylene oxide being 1-3 in the polyfunctional acrylate system monomer which added the aforementioned (A) ethylene oxide or propylene oxide.

(3) (1) to which the polyfunctional acrylate system monomer which added the aforementioned (A) ethylene oxide or propylene oxide is characterized by being ethylene oxide addition TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, or an acid-resisting film given in (2).

(4) An acid-resisting film given in either of (1) - (3) to which the polyfunctional acrylate system monomer which does not add the (aforementioned B) oxide is characterized by being the mixture of dipentaerythritol hexaacrylate and dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate.

(5) said -- a rebound ace court -- a layer -- a binder -- a mean diameter -- 1.0 - 10.0 -- micrometer -- a mat -- a particle -- containing -- this -- a binder -- a refractive index -- 1.48 - 2.00 -- it is -- things -- the description -- ** -- carrying out -- (-- one --) - (-- four --) -- either -- a publication -- acid resisting -- a film .

(6) said -- a rebound ace court -- a layer -- a zirconium -- titanium -- aluminum -- an indium -- zinc -- tin -- antimony -- and -- silicon -- inside -- choosing -- having -- at least -- one -- a ** -- an oxide -- from -- becoming -- inorganic -- a filler -- containing -- things -- the description -- ** -- carrying out -- (-- one --

) - (-- five --) -- either -- a publication -- acid resisting -- a film .

(7) An acid-resisting film given in either of (1) - (6) characterized by containing the inorganic filler which becomes said low refractive-index layer from a silica or magnesium fluoride.

(8) An acid-resisting film given in (7) characterized by the mean particle diameter of the inorganic filler contained in said low refractive-index layer being 0.001-0.2 micrometers.

(9) An acid-resisting film given in either of (1) - (8) characterized by being the layer which consists of hardening film formed when each class of said acid-resisting film continued after spreading and performed radiation irradiation or heat curing.

(10) a roll -- a gestalt -- transparence -- a base material -- continuous -- winding -- taking out -- this -- a volume -- appearance -- carrying out -- having had -- transparence -- a base material -- one side -- a field -- a rebound ace court -- a layer -- low -- a refractive index -- a layer -- inside -- at least -- one -- a layer - a micro -- gravure -- a coat -- a method -- coating -- carrying out -- things -- the description -- ** -- carrying out -- (-- one --) - (-- nine --) -- either -- a publication -- acid resisting -- a film -- manufacture -- an approach .

(11) the polarizing plate which has the polarization film and the protection film of two sheets -- it is -- an acid-resisting film given in either of (1) - (9) -- this -- the polarizing plate characterized by using as at least one side of the protection films of two sheets.

(12) The above (1) Display unit characterized by using the low refractive-index layer of an acid-resisting film given in either of - (9) for the outermost surface of a display.

[0010]

[Embodiment of the Invention]

<< acid-resisting film >>

The fundamental configuration of an acid-resisting film suitable as one gestalt of operation of this invention is explained referring to a drawing.

The mode typically shown in drawing 1 is an example of the acid-resisting film of this invention, and the acid-resisting film 1 has the lamination of the sequence of the transparence base material 2, the smooth rebound ace court layer 3, the anti-dazzle property rebound ace court layer 4, and the low refractive-index layer 5 in this case.

In the anti-dazzle property rebound ace court layer 4, it is desirable that the mat particle 6 is distributing and the refractive index of the raw material of parts other than mat particle 6 of the anti-dazzle property rebound ace court layer 4 is in the range of 1.48-2.00, and, as for the refractive index of the low refractive-index layer 5, it is desirable in it that it is in the range of 1.38-1.49. Moreover, in this invention, although the smooth rebound ace court layer 3 is not indispensable, it is desirable to be painted for film grant on the strength. There ***** the smooth rebound ace court layer 3 and one anti-dazzle property rebound ace court layer 4, respectively, and they may consist of two or more layers, for example, two-layer, thru/or four layers. The low refractive-index layer 5 may consist of one layer similarly, and you may consist of two or more layers.

In addition, other resin layers may be prepared between the rebound ace court layer and the low refractive-index layer, and the stain-proofing barrier may be prepared in the side further than a low refractive-index layer from a base material, for example, the outermost layer.

[0011]

(Rebound ace court layer)

First, the rebound ace court layer of this invention is explained below.

A rebound ace court layer is formed considering the inorganic filler for the polymer for giving affinity and rebound ace court nature and refractive-index control, bridge formation shrinkproofing, and high-intensity-izing as a principal component. The mat particle for giving anti-dazzle property further to this principal component according to the object contains.

Moreover, in the rebound ace court layer of this invention, the polymerization hardened material of following (A) and the polyfunctional acrylate system monomer of (B) contains.

(A) The polyfunctional acrylate system monomer which added ethylene oxide or propylene oxide

(B) The polyfunctional acrylate system monomer which does not add oxide

[0012]

The acrylate system monomer stated by this invention points out the acrylate monomer which has an acryloyl radical, and the methacrylate monomer which has a meta-acryloyl radical. Moreover, the acrylate (meta) indicated to this invention points out acrylate or methacrylate.

Moreover, in this invention, ethylene oxide is abbreviated to "EO" and propylene oxide is abbreviated to "PO." Furthermore, the number of mols of EO or PO is displayed by "n."

[0013]

Among these, in the polyfunctional acrylate system monomer which is defined by (A) and which added the above-mentioned oxide, more than as n of EO or PO, n=1-15 are desirable, n=1-10 are more desirable, n=1-6 are still more desirable, and especially n=1-3 are desirable (n at this time is expressed with the average.).

It is not limited by these although the following monomers are raised concretely.

[0014]

- A-1 EO addition TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate (n= 1)
- A-2 EO addition TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate (n= 1.5)
- A-3 EO addition TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate (n= 2)
- A-4 EO addition TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate (n= 6)
- A-5 PO addition TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate (n= 1)
- A-6 PO addition TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate (n= 2)
- A-7 EO addition GURISERINTORI (meta) acrylate (n= 2)
- A-8 PO addition GURISERINTORI (meta) acrylate (n= 2)
- A-9 EO addition pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate (n= 2)
- A-10 PO addition pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate (n= 2)
- A-11 EO addition ditrimethylol propane tetrapod (meta) acrylate (n= 2)
- A-12 PO addition ditrimethylol propane tetrapod (meta) acrylate (n= 2)
- A-13 EO addition dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate (n= 1.5)
- A-14 EO addition dipentaerythritol hexa (meta) acrylate (n= 1)
- A-15 PO addition dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate (n= 1.5)
- A-16 PO addition dipentaerythritol hexa (meta) acrylate (n= 1)
- A-17 Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate tri(meth)acrylate

[0015]

These monomers use together and they may be used.

As (A), EO addition TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate is desirable. Moreover, A-1, A-2, and A-10 are especially used preferably also in the above-mentioned example.

[0016]

The polyfunctional acrylate system monomer which is defined by (B) and which does not add oxide points out the ordinary polyfunctional monomer which carries out no attached processing, and in order to produce the radiation-curing resin of a high degree of hardness especially, the polyfunctional acrylate system monomer generally known for this industry can be used preferably. It is not limited by this although the following monomers are specifically raised.

[0017]

- B-1 TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate
- B-2 Trimethylolethane tri(metha)acrylate,
- B-3 Pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate
- B-4 Pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate
- B-5 Ditrimethylol propane tetrapod (meta) acrylate
- B-6 Ditrimethylol pro pantry (meta) acrylate
- B-7 Dipentaerythritol hexa (meta) acrylate
- B-8 Dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate
- B-9 Dipentaerythritol tetrapod (meta) acrylate
- B-10 GURISERINTORI (meta) acrylate

B-11 1, 2, 3-cyclohexane tetrapod (meta) acrylate

[0018]

These compounds use together and they may be used.

Also in these examples, B-3, B-7, and B-8 are desirable. Moreover, it is also desirable to use the mixture of B-7 and B-8.

[0019]

The total content of the above (A) and the polyfunctional acrylate system monomer of (B) has desirable 3 - 100 mass % of the binder polymer of a content layer (addition layer), its 10 - 100 mass % is more desirable, and its 30 - 100 mass % is the most desirable. Moreover, the desirable mixing ratio of (B) to (A) of said polyfunctional acrylate system monomer is (A):(B) = 5:95-95:5, and is (A):(B) = 20:80-80:20 preferably [it is more desirable and] to (A):(B) = 10:90-90:10 and a pan.

Moreover, in order to raise rebound ace court nature, as for the compound of (A) and (B), it is desirable that it is a compound with the high elastic modulus after polymerization hardening.

[0020]

In the rebound ace court layer of this invention, compounds other than polyfunctional acrylate system monomers may be used together as occasion demands, and you may contain in it.

[0021]

It is desirable that it is the polymer which has a saturated hydrocarbon chain or a polyether chain as a principal chain as binder structures other than the polyfunctional acrylate system compound of the above (A) and (B), and it is still more desirable that it is the polymer which has a saturated hydrocarbon chain as a principal chain.

As a binder polymer which has a saturated hydrocarbon chain as a principal chain, the polymer of an ethylene nature partial saturation monomer is desirable. As a binder polymer which has a saturated hydrocarbon chain as a principal chain, and has the structure of cross linkage, the polymer (**) of the monomer which has two or more ethylene nature partial saturation radicals is desirable.

[0022]

As the above (A) which may be used for this invention, and a compound which has ethylene nature partial saturation radicals other than (B) the ester (an example and ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate --) of polyhydric alcohol and an acrylic acid (meta) 1, 4-dichloro hexane diacrylate, vinylbenzene, and its derivative (an example --) 1, 4-divinylbenzene, 4-vinyl benzoic-acid-2-acryloyl ethyl ester, 1, 4-divinyl cyclohexanone, a vinyl sulfone (an example, divinyl sulfone), acrylamide (an example, methylenebis acrylamide), polyurethane polyacrylate, polyester polyacrylate, and methacrylamide are mentioned. Two or more sorts of above-mentioned compounds may be used together.

[0023]

Moreover, in order to make a rebound ace court layer into a high refractive index, it is desirable that at least one sort of atoms chosen from an aromatic series ring, halogen atoms other than a fluorine, the sulfur atom, the Lynn atom, and the nitrogen atom into the structure of the above-mentioned monomer are included.

as the example of this high refractive-index monomer -- a bis(4-methacryloyl thiophenyl) sulfide, vinyl naphthalene, a vinyl phenyl sulfide, and 4- meta--- a chestnut ROKISHI phenyl-4'-methoxypheny thioether etc. is mentioned. Two or more sorts of these monomers may be used together.

[0024]

Moreover, as for a binder polymer, it is desirable to have the structure of cross linkage. A cross-linking functional group can be introduced into a polymer using the monomer of the monomer which has two or more ethylene nature partial saturation radicals which is instead alike or has a cross-linking functional group in addition to it, and the structure of cross linkage can be introduced into a binder polymer by the reaction of this cross-linking functional group.

As an example of a cross-linking functional group, an isocyanate radical, an epoxy group, an aziridine radical, an oxazoline radical, an aldehyde group, a carbonyl group, a hydrazine radical, a carboxyl group, a methylol radical, an activity methylene group, etc. are contained. Metal alkoxides, such as a

vinyl sulfonic acid, an acid anhydride, a cyanoacrylate derivative, a melamine, etherification methylol, ester and urethane, and a tetramethoxy silane, can also be used as a monomer for introducing the structure of cross linkage. Like a block isocyanate radical, the functional group which shows cross-linking as a result of a decomposition reaction may be used. That is, in this invention, a cross-linking functional group does not immediately show reactivity, but reactivity may be shown as a result of decomposing. The binder polymer which has these cross-linking functional group can form the structure of cross linkage by heating after spreading.

[0025]

An exposure or heating of ionizing radiation can perform the polymerization of the monomer which has these ethylene nature partial saturation radicals under existence of an optical radical initiator or a heat radical initiator.

Therefore, in the acid-resisting film concerning this invention, it is desirable to prepare the coating liquid containing the monomer which has the ethylene nature partial saturation radical which contains the polyfunctional acrylate system monomer of (A) of this invention and (B) at least, an optical radical initiator or a heat radical initiator, a mat particle, and an inorganic filler, to harden by the polymerization reaction according this coating liquid to after [spreading] ionizing radiation or heat to a transparence base material top, and to form an acid-resisting film.

[0026]

As an optical radical polymerization initiator, acetophenones, benzophenones, the benzoyl benzoate of MIHIRA, AMIROKI SIMM ester, tetramethylthiuram monosulfide, and thioxan tons are mentioned, for example.

Especially, the optical radical polymerization initiator of an optical cleavage mold is desirable. The optical radical polymerization initiator of an optical cleavage mold is indicated by the newest UV hardening technique (159 pages, issuer:quantity Kazuhiro Usu, a publishing office: TECHNICAL INFORMATION INSTITUTE CO., LTD., 1991 issuance).

As an optical radical polymerization initiator of a commercial optical cleavage mold, the Ciba-Geigy Japan IRUGA cure (651, 184, 907) etc. is mentioned.

As for a photopolymerization initiator, it is desirable to use it in the range of 0.1 - 15 mass section to the polyfunctional monomer 100 mass section, and it is the range of 1 - 10 mass section more preferably.

In addition to a photopolymerization initiator, a photosensitizer may be used. As an example of a photosensitizer, n butylamine, triethylamine, tri-n-butyl phosphine, Michler's ketone, and a thioxan ton can be mentioned.

[0027]

In addition, the polymer which has a polyether as a principal chain has the desirable ring-opening-polymerization object of a polyfunctional epoxy compound. An exposure or heating of ionizing radiation can perform ring opening polymerization of a polyfunctional epoxy compound under existence of a photo-oxide generating agent or a heat acid generator. Therefore, the coating liquid containing a polyfunctional epoxy compound, a photo-oxide generating agent or a heat acid generator, a mat particle, and an inorganic filler is prepared, it can harden by the polymerization reaction according this coating liquid to after [spreading] ionizing radiation, or heat to a transparence base material top, and an acid-resisting film can be formed.

[0028]

In a rebound ace court layer, a mat particle with larger mean particle diameter than the below-mentioned inorganic filler particle may be contained for the object of anti-dazzle property grant. Moreover, as for the mean particle diameter of a mat particle, it is desirable that it is 1-10 micrometers, and it is more desirable that it is 1.5-7.0 micrometers.

As a mat particle, a particle or a resin particle of an inorganic compound etc. is mentioned, for example.

As an example of the above-mentioned mat particle, resin particles, such as a particle of inorganic compounds, such as a silica particle, TiO₂ particle, and ZrO₂ particle, a bridge formation acrylic particle, a bridge formation styrene particle, a melamine resin particle, and a benzoguanamine resin particle, are mentioned preferably, for example. A bridge formation acrylic particle and a bridge

formation styrene particle are desirable especially.

Either a real ball or an infinite form can be used for the configuration of a mat particle.

Moreover, two or more sorts of different mat particles may be used together and used.

the mat particle weight in the rebound ace court layer in which the above-mentioned mat particle was formed -- desirable -- 10 - 1500 mg/m² -- it contains in a rebound ace court layer so that it may become 100 - 1000 mg/m² more preferably.

Moreover, especially a desirable mode is a mode in which the larger mat particle of particle size than 1/2 of the thickness of a rebound ace court layer occupies this 30 - 100% of whole mat particle, using a bridge formation methyl-methacrylate particle or a bridge formation styrene particle as a mat particle. Particle particle size is properly used by the object, especially, in the case of a monodisperse particle, it uses together 2-3 kinds in many cases. In addition, the particle size distribution of a mat particle are measured by the Coulter counter method, and convert the measured distribution into particle number distribution. Mean particle diameter is computed based on this particle number distribution.

[0029]

In order to raise the refractive index of a layer to a rebound ace court layer, it is desirable that the inorganic filler which 0.2 micrometers or less of 0.1 micrometers or less of at least one sort of mean particle diameter become from a metallic oxide 0.06 micrometers or less more preferably in addition to the above-mentioned mat particle contains. Moreover, as for the minimum of mean particle diameter, it is desirable that it is 0.0001 micrometers or more, and it is more desirable that it is 0.001 micrometers or more.

It is desirable that it is the inorganic filler which consists of a zirconium, titanium, aluminum, an indium, zinc, tin, antimony, and at least one oxide chosen from the inside of silicon as an inorganic filler contained in a rebound ace court layer.

Moreover, in order to enlarge a refractive-index difference with parts other than a mat particle and a mat particle in the anti-dazzle property rebound ace court layer using a high refractive-index mat particle, and to maintain the refractive index of a layer lowness, it is also desirable to use the inorganic filler which consists of an oxide of silicon.

[0030]

As an example of the inorganic filler used for a rebound ace court layer, TiO₂, ZrO₂, aluminum 2O₃, In₂O₃, ZnO and SnO₂, Sb₂O₃, ITO, and SiO₂ grade are mentioned. TiO₂ and ZrO₂ are desirable especially in respect of a raise in a refractive index. As for this inorganic filler, it is also desirable to silane-coupling-process or titanium coupling process a front face, and the finishing agent which has the functional group which can react to a filler front face with a binder kind is used preferably.

It is desirable that it is 10 - 90% of the total mass of a rebound ace court layer, it is 20 - 80% more preferably, and the addition of these inorganic fillers is 30 - 75% especially preferably.

In addition, since particle size is sufficiently smaller than the wavelength of light and dispersion does not produce such a filler, the dispersing element which this filler distributed to the polymer which constitutes a binder is optically served as uniform matter.

[0031]

As for the refractive index of the sum total of the mixture which uses the binder, i.e., the polymer, and the inorganic filler of an anti-dazzle property rebound ace court layer of this invention as a principal component, it is desirable that it is 1.48-2.00, and it is 1.50-1.80 more preferably. What is necessary is just to choose suitably the class and amount rate of a binder polymer and an inorganic filler, in order to make a refractive index into said range.

Moreover, the thickness of the rebound ace court layer of this invention has desirable 1-10 micrometers, and its 1.2-6 micrometers are more desirable.

[0032]

In order to secure field-like homogeneity without spreading nonuniformity, desiccation nonuniformity, a point defect, etc., as for especially the rebound ace court layer of this invention, it is desirable to make which surfactant of a fluorine system and a silicone system or its both contain in the spreading constituent for anti-dazzle property rebound ace court stratification, and to produce them. Since the

effectiveness of being a smaller addition and improving field-like failure of the spreading nonuniformity of the acid-resisting film of this invention, desiccation nonuniformity, a point defect, etc. shows up, especially the surfactant of a fluorine system is used preferably.

As a desirable example of the surfactant of a fluorine system, perfluoroalkyl radical content oligomer, such as perfluoroalkyl sulfonic-acid amide group content Nonion of the Fluorad FC-431 grade by the three em company, the Dainippon Ink fuck [megger] F-171, F-172, F-173, and F-176PF, etc. is mentioned. The poly dimethylsiloxane to which the end of a side chain or a principal chain denaturalized by various kinds of substituents, such as oligomer, such as ethylene glycol and propylene glycol, as a surface active agent of a silicone system is mentioned.

[0033]

With the acid-resisting film of this invention, it is also desirable to prepare the so-called smooth rebound ace court layer which is not anti-dazzle property for the object of the improvement in film on the strength like drawing 1 , and it is usually painted between a transparence base material and an anti-glare layer.

Except not using the mat particle for anti-dazzle property grant, the raw material used for a smooth rebound ace court layer is the same as that of what was mentioned in the anti-dazzle property rebound ace court layer, and is formed mainly from a binder polymer and an inorganic filler.

As an inorganic filler, a silica and an alumina are desirable in respect of reinforcement and versatility, and especially a silica is desirable in the smooth rebound ace court layer of this invention. Moreover, as for this inorganic filler, it is desirable to carry out silane coupling processing of the front face, and the finishing agent which has the functional group which can react to a filler front face with a binder kind is used preferably.

It is desirable that it is 10 - 90% of the total mass of a rebound ace court layer, it is 20 - 80% more preferably, and the addition of these inorganic fillers is 30 - 75% especially preferably. The thickness of a smooth rebound ace court layer has desirable 1-10 micrometers, and its 1.2-6 micrometers are more desirable.

[0034]

(Low refractive-index layer)

Next, the low refractive-index layer of this invention is explained below.

The refractive indexes of the low refractive-index layer of the acid-resisting film of this invention are 1.38-1.49, and are in the range of 1.38-1.44 preferably.

Furthermore, as for a low refractive-index layer, it is desirable to fill the following type (1) in respect of the reduction in a reflection factor.

[0035]

Formula (1) $m\lambda/4 < n_1 d_1 < m\lambda / 4 \times 1.3$

[0036]

The number of m is odd [forward] among a formula, and n_1 is the refractive index of a low refractive-index layer, and d_1 is the thickness (nm) of a low refractive-index layer. Moreover, λ is wavelength and is the value of the range of 500-550nm.

in addition, it means that m (forward odd number -- it is usually 1) which fills a formula (1) in the range of the above-mentioned wavelength as filling the above-mentioned formula (1) exists.

[0037]

The raw material which forms the low refractive-index layer of this invention is explained below.

It is desirable that a fluorine-containing polymer is included in the low refractive-index layer of this invention as a low refractive-index binder component. The fluorine-containing polymer which constructs a bridge as a fluorine-containing polymer by the heat of 90-120 degrees of contact angles or ionizing radiation to a dynamic friction coefficient 0.03 to 0.15 and water is desirable.

[0038]

as the fluorine-containing polymer of cross-linking used for a low refractive-index layer -- a perfluoroalkyl radical content silane compound (for example, (heptadeca fluoro - 1, 1, 2, and 2-tetradecyl), triethoxysilane) etc. -- others -- the fluorine-containing polymer which makes a

configuration unit a fluorine-containing monomer and the monomer for cross-linking radical grant is mentioned.

as the example of a fluorine-containing monomer unit -- the parts of for example, fluoro olefins and acrylic acids (for example, fluoro ethylene, vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, hexafluoro ethylene, hexafluoropropylene, perfluoro -2, the 2-dimethyl -1, 3-JIOKI SOL, etc.) (meta), or full fluorination alkyl ester derivatives (for example, bis-coat 6FM (product made from the Osaka organic chemistry), M-2020, etc. (Daikin make)) -- they are perfect or partial fluorination vinyl ether.

The acrylate monomers (for example, (meta), an acrylic acid, methylol (meta) acrylate, hydroxyalkyl (meta) acrylate, allyl compound acrylate, etc.) which have others, a carboxyl group and hydroxyl, an amino group, a sulfonic group, etc. (meta) are mentioned to intramolecular like glycidyl methacrylate as a monomer for cross-linking radical grant. [monomer / which has a cross-linking functional group beforehand (meta) / acrylate] It is indicated by JP,10-25388,A and JP,10-147739,A that the latter can introduce the structure of cross linkage after copolymerization.

[0039]

Although the above-mentioned fluorine-containing polymer is good only also considering a fluorine-containing monomer as a configuration unit, it may be the copolymer of a fluorine-containing monomer and the monomer which does not contain a fluorine atom. the monomeric unit which can be used together -- especially -- definition -- there is nothing -- for example, olefins (ethylene --) acrylic ester (a methyl acrylate --), such as a propylene, an isoprene, a vinyl chloride, and a vinylidene chloride an ethyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, and methacrylic ester (a methyl methacrylate --) Ethyl methacrylate, methacrylic-acid butyl, ethylene glycol dimethacrylate, etc., A styrene derivative (styrene, a divinylbenzene, vinyltoluene, alpha methyl styrene, etc.), vinyl ether (methyl vinyl ether etc.) and vinyl ester (vinyl acetate --) Acrylamides, such as propionic-acid vinyl and cinnamic acid vinyl, methacrylamide (N-tert butyl acrylamide, N-cyclohexyl acrylamide, etc.), an AKURIRO 2 tolyl derivative, etc. can be mentioned.

[0040]

Moreover, it is desirable that polysiloxane structure is introduced into the fluorine-containing polymer in order to give antifouling property. Although there is no limit in the introductory approach of polysiloxane structure, the approach of using silicone macromere for the approach use a silicone macro azo initiator and a polysiloxane block introduces a part for heavy composition, JP,2-251555,A, and 2-308806, and introducing a polysiloxane graft copolymerization component into JP,11-189621,A, 11-228631, and JP,2000-313709,A like a publication, like a publication, at them is desirable. It is desirable especially desirable that it is 0.5 to 10 mass [in a fluorine-containing polymer] %, and these polysiloxane components are one to 5 mass %s.

[0041]

As opposed to antifouling property grant except for ***** -- a reactant radical content polysiloxane (for example, KF-100T, X-22-169AS, KF-102, X-22-3701IE, and X-22-164B -- X-22-5002 and X-22-173B --) [] X-22-174D (the above -- a trade name --) X-22-167B X-22-161AS the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make and AK-5 AK-30 AK-32 (above a trade name, Toagosei make) and Silaplane FM 0275 Silaplane FM 0721 (above Chisso Corp. make) etc. -- a means to add is also desirable. Under the present circumstances, it is desirable especially desirable to be added in the range of 0.5 - 10 mass % of low refractive-index layer total solids, and these polysiloxanes are one to 5 mass %s.

[0042]

Moreover, the inorganic filler for the improvement in film on the strength is preferably used for the low refractive-index layer of this invention. As an inorganic filler used for a low refractive-index layer, the thing of a low refractive index is used preferably, desirable inorganic fillers are a silica and magnesium fluoride, and especially its silica is desirable.

As for the mean particle diameter of this inorganic filler, it is desirable that it is 0.001-0.2 micrometers, and it is more desirable that it is 0.001-0.05 micrometers. As for the particle size of a filler, it is desirable that it is homogeneity (mono dispersion) if possible.

It is desirable that it is five to 90 mass % of the total mass of a low refractive-index layer, the addition of

this inorganic filler is still more desirable in it being ten to 70 mass %, and especially its 10 - 50 mass % is desirable.

As for this inorganic filler, it is also desirable to perform and use surface treatment. Although physical surface treatment like plasma electrodischarge treatment or corona discharge treatment as a surface treatment method and the chemical cleaning which uses a coupling agent occur, the activity of a coupling agent is desirable. As a coupling agent, an ORGANO alkoxy metal compound (an example, a titanium coupling agent, silane coupling agent) is used preferably. Especially when this inorganic filler is a silica, silane coupling processing is effective.

[0043]

(Organosilane compound)

To at least one of the rebound ace court layer of this invention, and low refractive-index layers, it is desirable to contain hydrolyzate [of an organosilane compound]/or its partial condensate, and the so-called sol component in respect of abrasion-proof nature.

Although especially an organosilane compound is not limited, the following concrete compound etc. is used preferably, for example.

S-1 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$

S-2 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$

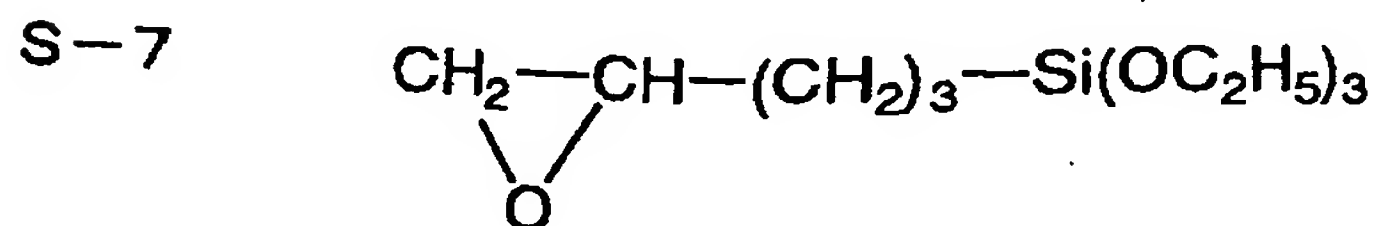
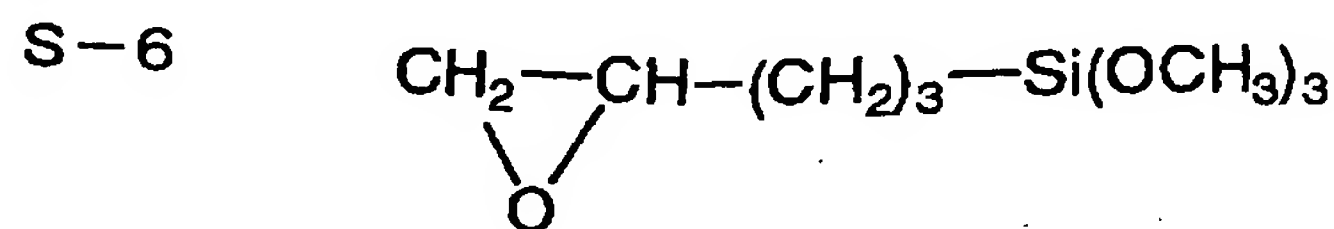
S-3 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_4\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$

S-4 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

S-5 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$

[0044]

[Formula 1]



[0045]

Although it can carry out also in a non-solvent or a solvent, in order to mix a component to homogeneity, as for hydrolysis and the condensation reaction of an organosilane compound, it is desirable to use an organic solvent, for example, alcohols, aromatic hydrocarbon, ether, ketones, and ester are suitable for it.

That [a solvent's] in which an organosilane and a catalyst are dissolved is desirable. Moreover, as for the organic solution which dissolved the organosilane and the catalyst, it is desirable on a process to use as some of coating liquid or coating liquid, and when it mixes with the raw material of others, such as a fluorine-containing polymer, what does not spoil solubility or dispersibility is desirable [a solution].

[0046]

Among the above-mentioned organic solvents, as alcohols, monohydric alcohol or dihydric alcohol can be mentioned, for example, among these the saturation fatty alcohol of carbon numbers 1-8 is desirable as monohydric alcohol. As an example of these alcohols, a methanol, ethanol, n-propyl alcohol, i-propyl alcohol, n-butyl alcohol, sec-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, ethylene glycol monobutyl ether, acetic-acid ethylene glycol monoethyl ether, etc. can be mentioned.

[0047]

Moreover, if it considers as the example of aromatic hydrocarbon, as an example of ether, a tetrahydrofuran, dioxane, etc. can mention an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, diisobutyl ketone, etc. as an example of ketones, and benzene, toluene, a xylene, etc. can be mentioned for ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate, propylene carbonate, etc. as an example of ester. these organic solvents are one-sort independent -- it is -- two or more sorts can also be mixed and used.

[0048]

As for hydrolysis and the condensation reaction of an organosilane, it is desirable to be carried out under existence of a catalyst. As a catalyst, although metal alkoxides, such as organic bases, such as inorganic bases, such as organic acids, such as inorganic acids, such as a hydrochloric acid, a sulfuric acid, and a nitric acid, oxalic acid, an acetic acid, a formic acid, methansulfonic acid, and toluenesulfonic acid, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and ammonia, triethylamine, and a pyridine, triisopropoxy aluminum, and tetra-butoxyzirconium, are mentioned, the point of the manufacture stability of sol liquid or the preservation stability of sol liquid to an acid catalyst (inorganic acids and organic acids) is desirable. The acid dissociation constant (electric dissociation exponent value (25 degrees C)) underwater in a hydrochloric acid, a sulfuric acid, and an organic acid with an inorganic acid of 4.5 or less thing is desirable, a hydrochloric acid, a sulfuric acid, and the underwater acid dissociation constant of 3.0 or less organic acid are more desirable, a hydrochloric acid, a sulfuric acid, and the underwater acid dissociation constant of 2.5 or less organic acid are still more desirable, the underwater acid dissociation constant of 2.5 or less organic acid is still more desirable, methansulfonic acid, oxalic acid, a phthalic acid, and a malonic acid are still more desirable, and especially oxalic acid is desirable.

[0049]

hydrolysis and a condensation reaction -- usually -- the hydrolysis nature machine of an organosilane -- to one mol, 0.5-1-mol water is added preferably, preferably, to the bottom of existence of a catalyst, it is 25-100 degrees C, and 0.3-2 mols are performed the bottom of existence of the above-mentioned organic solvent or nonexistence, and by agitating.

When a hydrolysis nature machine is [a catalyst] an organic acid in an alkoxide, in order that the carboxyl group and sulfonic group of an organic acid may supply a proton, the addition of water can be reduced and 0-2 mols of 0-1.5 mols of 0-1 mol of additions of the water to one mol of alkoxide radicals of an organosilane are 0-0.5 mols especially preferably more preferably. It is suitable also when alcohol is used for a solvent, and not adding water substantially.

[0050]

When a catalyst is an inorganic acid, although the optimal amount used changes with additions of water to a hydrolysis nature machine %, when it is 0.1-5-mol % and a catalyst is an organic acid preferably, and when [0.01-10 mol], the amount of the catalyst used In adding water, it receives a hydrolysis nature machine. %, when it is 0.1-5-mol % preferably and does not add water substantially, and when [0.01-10 mol] a hydrolysis nature machine -- receiving -- 1-500-mol % -- it is 10-200-mol % preferably, is 20-200-mol % more preferably, is 50-150-mol % still more preferably, and is 50-120-mol % especially preferably. Although a reaction is performed by agitating at 25-100 degrees C, it is desirable that temperature control is suitably carried out by the reactivity of an organosilane.

[0051]

It changes with layers to add, in the case of a rebound ace court layer, the proper content of the sol of an organosilane has desirable 0.05 - 3 mass % of the solid content except a mat particle, its 0.1 - 2 mass % is more desirable, and its 0.2 - 1.2 mass % is still more desirable. Moreover, in the case of a low refractive-index layer, 0.1 - 50 mass % of the total solids of a content layer (addition layer) is desirable, it is more desirable, and is desirable. [of especially 2 - 15 mass %] [of 0.5 - 20 mass %] By carrying out the content of ORGANO cyanogen to more than the minimum of said range, the effectiveness of this invention becomes that it is easier to be obtained. Moreover, a configuration and the shape of a membranous field become good, without a refractive index increasing too much by making the content of ORGANO cyanogen below into the upper limit of said range.

[0052]

The organosilane compound itself is preferably used for each class of this invention in addition to the sol

of said organosilane compound. As for a concrete compound, the compound S -1 of a publication - S-7 grade are preferably used for said example of an organosilane compound. A desirable content is three to 20 mass [of the solid content except the mat particle of a content layer] %, and its 5 - 15 mass % is more desirable.

[0053]

(Transparence base material)

As a transparence base material of the acid-resisting film of this invention, it is desirable to use a plastic film. As a polymer which forms a plastic film, cellulose ester (an example, triacetyl cellulose, diacetyl cellulose, typically Fuji Photo Film TAC-TD80 U, TD80 UF etc.), a polyamide, a polycarbonate, polyester (an example, polyethylene terephthalate, polyethylenenaphthalate), polystyrene, polyolefine, norbornene system resin (ATON: a trade name, product made from JSR), amorphous polyolefine (ZEONEKKUSU: a trade name, Nippon Zeon Co., Ltd. make), etc. are mentioned. Among these, triacetyl cellulose, polyethylene terephthalate, and polyethylenenaphthalate ** is desirable, and especially triacetyl cellulose is desirable.

[0054]

Triacetyl cellulose consists of a monolayer or two or more layers. The triacetyl cellulose which the triacetyl cellulose of a monolayer is produced by the drum flow casting currently indicated by JP,7-11055,A etc. or band flow casting, and consists of two or more latter layers is produced by the so-called co-casting method currently indicated by JP,61-94725,A, JP,62-43846,B, etc. That is, it is halogenated hydrocarbon (dichloromethane etc.) about a raw material flake. alcohols and ester (a methanol, ethanol, butanol, etc.) (methyl formate --) Methyl acetate etc. is dissolved with solvents, such as ether (dioxane, a tetrahydrofuran, diethylether, etc.). The solution (a dope is called) which added various kinds of additives, such as a plasticizer, an ultraviolet ray absorbent, a degradation inhibitor, a slipping agent, and an exfoliation accelerator, to this if needed On the base material which consists of level-type an endless metal belt or the rotating endless drum In case it casts with a dope supply means (a die is called), if it is a monolayer, monolayer flow casting of the single dope will be carried out. If it is two or more layers, co-casting of the low concentration dope will be carried out to the both sides of a high-concentration cellulose ester dope, the film which it is on a base material and with which extent desiccation was carried out and rigidity was given is exfoliated from a base material, and it is produced by the approach of consisting of passing a dryer part with various kinds of conveyance means subsequently, and removing a solvent.

[0055]

As above solvents for dissolving triacetyl cellulose, dichloromethane is typical. However, as for the viewpoint of earth environment or work environment to a solvent, it is desirable that halogenated hydrocarbon, such as dichloromethane, is not included substantially. It means that the rate of the halogenated hydrocarbon in an organic solvent is under 5 mass % (preferably under 2 mass %) with "it does not contain substantially." In adjusting the dope of triacetyl cellulose using the solvent which does not contain dichloromethane etc. substantially, the special solution process described below becomes indispensable.

[0056]

The first solution process is called a cooling solution process, and is explained below. It adds gradually, agitating triacetyl cellulose in a solvent first at the temperature (-10-40 degrees C) of the room temperature neighborhood. Next, mixture is cooled at -100--10 degree C (preferably - 80- -10 degrees C, still more preferably - 50- -20 degrees C, most preferably - 50- -30 degrees C). Cooling can be carried out in for example, a dry ice methanol bath (-75 degrees C) or the cooled diethylene-glycol solution (-30--20 degree C). Thus, if it cools, the mixture of triacetyl cellulose and a solvent will be solidified. Furthermore, if this is warmed at 0-200 degrees C (preferably 0-150 degrees C, still more preferably 0-120 degrees C, most preferably 0-50 degrees C), it will become the solution with which triacetyl cellulose flows in a solvent. It may also be good to leave it in a room temperature, it may be taking a hot bath, and may warm temperature up.

[0057]

The second approach is called an elevated-temperature solution process, and is explained below. It adds gradually, agitating triacetyl cellulose in a solvent first at the temperature (-10-40 degrees C) of the room temperature neighborhood. As for the triacetyl cellulose solution of this invention, it is desirable to add triacetyl cellulose and to make it swell beforehand in the partially aromatic solvent containing various solvents. In this method, although below 30 mass % of the dissolution concentration of triacetyl cellulose is desirable, it is desirable from the point of the drying efficiency at the time of film production that it is high concentration if possible. Next, organic solvent mixed liquor is heated by 70-240 degrees C under the application of pressure of 0.2MPa-30MPa (preferably 80-220 degrees C, still more preferably 100-200 degrees C, most preferably 100-190 degrees C). Next, since these heating solutions cannot be applied if they remain as they are, it is necessary to cool them below to the lowest boiling point of the used solvent. In that case, it is common to cool at -10-50 degrees C, and to return to ordinary pressure. It is also at best still more desirable to leave the high voltage elevated-temperature container with which the triacetyl cellulose solution is built in, and a line in a room temperature, and cooling may cool this equipment using refrigerants, such as cooling water. The cellulose acetate film which does not contain halogenated hydrocarbon, such as dichloromethane, substantially, and its manufacturing method are indicated by the open technical report No. (Japan Institute of Invention and Innovation) 1745 [2001 to].

[0058]

(Inorganic filler)

As mentioned above, it is desirable in the point of the improvement in film on the strength to add an inorganic filler on each class on a base material. even if the inorganic filler added on each class is the same respectively, they may differ, and it is desirable a class, an addition, and that ** proper accommodation is carried out according to requirements, such as a refractive index of each class, film reinforcement, thickness, and spreading nature. Although especially the inorganic filler configuration used for this invention is not restricted and both a globular shape, tabular, fibrous a cylinder an infinite form hollow, etc. are used preferably, the shape of a ball is desirable from a viewpoint of dispersibility. Although especially the operation of the inorganic filler in this invention is not restricted, it can also be used in the condition of could use it by dryness or, for example, having distributed to water or an organic solvent.

[0059]

In this invention, it is also desirable to use a distributed stabilizing agent together in order to control condensation of an inorganic filler, and sedimentation. As a distributed stabilizing agent, polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, a cellulosic, a polyamide, phosphoric ester, a polyether, a surface active agent and a silane coupling agent, a titanium coupling agent, etc. can be used. Since the coat after a silane coupling agent hardening is especially strong, it is desirable. Although especially the addition of the silane coupling agent as a distributed stabilizing agent is not restricted, it is desirable to consider as the value more than 1 mass section to the inorganic filler 100 mass section for example. Moreover, latter one is more desirable although the approach of hydrolyzing and condensing further can be taken after not restricting especially the addition approach of a distributed stabilizing agent, and also being able to add what was hydrolyzed beforehand or mixing the silane coupling agent and the inorganic filler which are a distributed stabilizing agent.

It is as having already described the inorganic filler suitable for a rebound ace court layer and a low refractive-index layer, respectively.

[0060]

(Application)

The acid-resisting film of this invention carries out preparing an adhesive layer in one side etc., and it can arrange to the outermost surface of a display, or it can be used as a protection film for polarizing plates as it is. In this case, in order to make it fully paste up, after forming the outermost layer of drum which makes a fluorine-containing polymer a subject on a transparence base material, it is desirable to carry out saponification processing. saponification processing is appropriate in this film in well-known technique, for example, lye, -- time amount immersion is carried out and it carries out. After being

immersed in lye, it is desirable for it to be immersed in an acid thin in fully rinsing with water, and to neutralize an alkali component so that an alkali component may not remain in this film.

By carrying out saponification processing, hydrophilization of the front face of the transparence base material of an opposite hand is carried out to the side which has an outermost layer of drum.

The front face by which hydrophilization was carried out is effective in especially improving an adhesive property with the deflection film which uses polyvinyl alcohol as a principal component.

Moreover, since the dust in air stops being able to adhere easily, the front face by which hydrophilization was carried out is effective in dust being unable to enter easily between the deflection film and an acid-resisting film, in case it is made to paste up with the deflection film, and preventing the point defect by dust.

As for the side which has an outermost layer of drum, it is [saponification processing] desirable to carry out so that the contact angle over the water of the front face of the transparence base material of an opposite hand may become 40 degrees or less. Furthermore, 30 degrees or less are 20 degrees or less especially preferably preferably.

[0061]

Moreover, when using the acid-resisting film of this invention for a liquid crystal display, it carries out preparing an adhesive layer in one side etc., and arranges to the outermost surface of a display. Since triacetyl cellulose is used also as a protection film which protects the polarization layer of a polarizing plate when this transparence base material is triacetyl cellulose, it is desirable on cost to use the acid-resisting film of this invention for a protection film as it is.

[0062]

(The manufacture approach of an acid-resisting film)

As for each class of the above-mentioned acid-resisting film, it is desirable that it is the layer which consists of hardening film formed by continuing after spreading and performing radiation irradiation or heat curing.

Although the acid-resisting film of this invention can be manufactured by the following approaches, specifically, it is not restricted to this approach.

First, the coating liquid containing the component for forming each class is prepared. Next, the coating liquid for forming an anti-dazzle property rebound ace court layer is applied on a transparence base material by approaches, such as a dip coating method, the Ayr knife coat method, the curtain coat method, the roller coat method, the wire bar coat method, the gravure coat method, and the extrusion coat method (refer to U.S. Pat. No. 2681294 number description), and it heats and dries. Especially, especially the thing for which the micro gravure coat method is used is desirable. Then, it light-irradiates or heats, and the polymerization of the monomer for forming a rebound ace court layer is carried out, and it is hardened. Thereby, a rebound ace court layer is formed.

Here, smooth rebound ace court layer spreading and smooth hardening can be performed as occasion demands by the approach same before anti-dazzle property rebound ace court layer spreading.

Next, it applies on an anti-glare layer, and it light-irradiates, or the coating liquid for forming a low refractive-index layer similarly is heated, and a low refractive-index layer is formed. Thus, the acid-resisting film of this invention is obtained.

[0063]

With the micro gravure coat method used by this invention the gravure roll on which the gravure pattern was preferably stamped for the diameter on the perimeter by about 20-50mm about 10-100mm -- a base material -- caudad -- and, while carrying out counterrotation of the gravure roll to the conveyance direction of a base material It is the coat method characterized by failing to scratch excessive coating liquid with a doctor blade from the front face of this gravure roll, making the underside of the base material in the location which has the top face of said base material in a free condition in the coating liquid of a quantum imprint coating liquid, and carrying out coating. It is desirable to begin to roll the transparence base material of a roll gestalt continuously, and to carry out coating of at least one of a rebound ace court layer thru/or low refractive-index layers to this one base material side by which volume appearance was carried out by the micro gravure coat method at least.

[0064]

As coating conditions by the micro gravure coat method The number of lines of the gravure pattern stamped on the gravure roll has a desirable inch in 50-800 [/]. An inch is more desirable in 100-300 [/], and the depth of a gravure pattern has desirable 1-600 micrometers. 5-200 micrometers is more desirable, as for the rotational frequency of a gravure roll, it is desirable that it is 3 - 800rpm, it is more desirable that it is 5 - 200rpm, as for the bearer rate of a base material, it is desirable that it is [0.5-100m] a part for /, and the amount of its 1-50m/is more desirable.

Thus, the acid-resisting film of formed this invention has preferably 3 - 55% of Hayes values in 4 - 45% of range, and the average reflectance of 450 to 650nm is 2.2% or less preferably 2.4% or less.

When the acid-resisting film of this invention is the Hayes value and average reflectance of the above-mentioned range, anti-dazzle property and acid resistibility good [without being accompanied by degradation of a transparency image] are obtained.

[0065]

<< polarizing plate >>

A polarizing plate mainly consists of protection films of two sheets which sandwich the deflection film and this polarization film from both sides. As for the acid-resisting film of this invention, it is desirable to use the polarization film as at least one sheet among the protection films of two sheets inserted from both sides. The manufacturing cost of a polarizing plate can be reduced because the acid-resisting film of this invention serves as a protection film. Moreover, by using the acid-resisting film of this invention for the outermost layer, reflected [outdoor daylight] etc. is prevented and it can consider as the polarizing plate which was excellent in damage resistance, antifouling property, etc.

[0066]

The polarization film well-known as polarization film and the polarization film cut down from the polarization film of the long picture which is not vertical, either even when the absorption shaft of the polarization film was parallel to the longitudinal direction can be used. Even if the absorption shaft of the polarization film is parallel to a longitudinal direction, the long polarization film which is not vertical, either is producible by the approach of a publication to JP,2002-86554,A.

[0067]

<< display unit >>

The acid-resisting film of this invention is applicable to an image display device like a liquid crystal display (LCD), a plasma display panel (PDP), and an electroluminescence display (ELD) and a cathode-ray tube display (CRT). Since the acid-resisting film of this invention has the transparence base material, a transparence base material side is pasted up on the image display side of an image display device, and it is used.

[0068]

case where the acid-resisting film of this invention is used as one side of the surface-protection film of the polarization film TSUISUTETTO -- nematic -- (TN) and sault parts ISUTETTO -- it can use for the transparency mold in the modes, such as nematic (STN), vertical alignment (VA), in plane switching (IPS), an OPUTIKARIKOMPENSEITETTO bend cel (OCB), and erection RIKARI control DOBAIRIFURINJIENSU (ECB), a reflective mold, or a transflective type liquid crystal display preferably.

[0069]

Orientation of the (1) cylindrical liquid crystallinity molecule is substantially carried out to the liquid crystal cell in VA mode vertically at the time of no electrical-potential-difference impressing. To the liquid crystal cell (JP,2-176625,A publication) in VA mode of the narrow sense which carries out orientation horizontally substantially at the time of electrical-potential-difference impression, in addition, a (2) angle-of-visibility amplification sake, The liquid crystal cell which formed VA mode into the multi-domain (MVA mode) (SID97, Digest of Tech. Papers(collection of drafts)28 (1997) 845 publication), (3) Vertical orientation of the cylindrical liquid crystallinity molecule is substantially carried out at the time of no electrical-potential-difference impressing. The liquid crystal cell (58 to collection of drafts 59 (1998) publication of a Japanese liquid crystal debate) in the mode (n-ASM

mode) which can twist at the time of electrical-potential-difference impression, and carries out multi-domain orientation, and the liquid crystal cell (LCD International 98 announces) in (4) SURVAIVAL mode are contained.

[0070]

the liquid crystal display using the liquid crystal cell in the bend orientation mode to which the liquid crystal cell in OCB mode makes the orientation (symmetrically) of the cylindrical liquid crystallinity molecule carry out towards reverse substantially in the upper part and the lower part of a liquid crystal cell -- it is -- a U.S. Pat. No. 4583825 number -- said -- it is indicated by each description of No. 5410422. Since the cylindrical liquid crystallinity molecule is carrying out orientation symmetrically in the upper part and the lower part of a liquid crystal cell, as for the liquid crystal cell in bend orientation mode, it has a self-optical compensation function. Therefore, this liquid crystal mode is also called OCB (Optically Compensated Bend) liquid crystal mode. The liquid crystal display in bend orientation mode has an advantage that a speed of response is quick.

[0071]

In the liquid crystal cell in ECB mode, at the time of no electrical-potential-difference impressing, the cylindrical liquid crystallinity molecule is carrying out level orientation substantially, it is used most mostly as a color TFT-liquid-crystal display, and many reference has a publication. For example, it is indicated by "EL, PDP, and LCD display" east RERESACHI pin center, large issuance (2001) etc.

[0072]

The polarizing plate which has the acid-resisting effectiveness and the angle-of-visibility amplification effectiveness by the thickness of one polarizing plate especially by using for the field of an opposite hand the optical compensation film which has the angle-of-visibility amplification effectiveness with the acid-resisting film of this invention of the protection films of two front flesh sides of the polarization film as indicated by JP,2001-100043,A etc. to the liquid crystal display in TN mode or IPS mode can be obtained, and it is especially desirable.

[0073]

[Example]

Although an example is given and explained below in order to explain this invention to a detail, this invention is not limited to these.

[0074]

(Preparation of the sol constituent a of an organosilane)

After having added the acryloyloxypropyl trimethoxysilane 161 section, the oxalic acid 123 section, and the ethanol 415 section, mixing to the reactor equipped with the agitator and the reflux condenser and making it react to it at 70 degrees C for 5 hours, it cooled to the room temperature and the sol constituent a of an organosilane was obtained.

[0075]

(Preparation of coating liquid A for smooth rebound ace court layers)

347g (DESORAITO Z7526, the product made from JSR, 72% of solid content concentration, 38% of silica contents, about 20nm of mean diameters) of commercial silica content UV hardening mold rebound ace court liquid was diluted with a methyl ethyl ketone / cyclohexanone = 50 / 403g of 50% of mixed solvents.

[0076]

(Preparation of the coating liquid A for anti-dazzle property rebound ace court layers)

Methyl-isobutyl-ketone 19.2g and methyl-ethyl-ketone 27.1g were added to 17g (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of mixture of EO addition trimethylolpropane triacrylate (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY bis-coat # 360) 84g, dipentaerythritol pentaacrylate, and dipentaerythritol hexaacrylate, and 163g (the solvent presentation modification article of DESORAITO Z7526, the product made from JSR, about 72% of solid content concentration, about 38% of SiO₂ in solid content contents, a polymerization nature monomer, polymerization initiator content) of commercial silica content UV hardening mold rebound ace court liquid. Furthermore, 5.8g of polymerization initiator IRUGA cures 184 (product made from Tiba Fine chemicals) was added, and mixed stirring was carried

out. The refractive index of spreading and the paint film obtained by carrying out ultraviolet curing was 1.51 about this solution. furthermore, this solution -- the classification consolidation bridge formation polystyrene particle (trade name: -- SXS-350H --) of 3.5 micrometers of mean diameters 52.2g of dispersion liquid which distributed Soken Chemical & Engineering 30% methyl-isobutyl-ketone dispersion liquid by 10000rpm in the poly TRON disperser for 30 minutes is added. Subsequently 57.1g of dispersion liquid which distributed 30% methyl-isobutyl-ketone dispersion liquid of the classification consolidation bridge formation polystyrene particle (trade name: SXS-500H, Soken Chemical & Engineering make) of 5 micrometers of mean diameters by 10000rpm in the poly TRON disperser for 20 minutes was added. Finally, 6.6g was added and the sol constituent a of an organosilane was used as completion liquid.

The above-mentioned mixed liquor was filtered with the filter made from polypropylene of 30 micrometers of apertures, and the coating liquid A of an anti-dazzle property rebound ace court layer was prepared.

[0077]

(Preparation of the coating liquid B for anti-dazzle property rebound ace court layers)
73.2g (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of mixture of EO addition trimethylolpropane triacrylate (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY bis-coat # 360) 122g, dipentaerythritol pentaacrylate, and dipentaerythritol hexaacrylate and photopolymerization initiator IRUGA cure 184 (product made from Tiba Fine chemicals) 10.6g were diluted with methyl-isobutyl-ketone 79.3g and methyl-ethyl-ketone 31.6g. The refractive index of spreading and the paint film obtained by carrying out ultraviolet curing was 1.53 about this solution.

Furthermore, 48.0g (it distributes by poly TRON disperser 10000rpm for 30 minutes) of 30% methyl-isobutyl-ketone dispersion liquid of the bridge formation polystyrene particle (trade name: SXS-350H, Soken Chemical & Engineering make) of 3.5 micrometers of mean diameters and 63.0g (it distributes by poly TRON disperser 10000rpm for 20 minutes) of 30% methyl-isobutyl-ketone dispersion liquid of the bridge formation polystyrene particle (trade name: SXS-500H, Soken Chemical & Engineering make) of 5 micrometers of mean diameters were added in this solution. After adding 5.9g of sol constituents a of an organosilane finally, it agitated in Despa - for 20 minutes, it filtered with the filter made from polypropylene of 30 micrometers of apertures, and the coating liquid B of an anti-dazzle property rebound ace court layer was prepared.

[0078]

(Preparation of the coating liquid C for anti-dazzle property rebound ace court layers)
Methyl-isobutyl-ketone 16.0g and methyl-ethyl-ketone 19.8g were added to 21g (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of mixture of EO addition trimethylolpropane triacrylate (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY bis-coat # 360) 80g, dipentaerythritol pentaacrylate, and dipentaerythritol hexaacrylate, and 327g (DESORAITO Z7404, the product made from JSR, 61% of solid content concentration, 68% of zirconia contents in solid content, about 20nm of mean diameters, a polymerization nature monomer, polymerization initiator content) of commercial zirconia content UV hardening mold rebound ace court liquid, and mixed stirring was carried out. The refractive index of spreading and the paint film obtained by carrying out ultraviolet curing was 1.70 about this solution. Furthermore, 30.4g of dispersion liquid which distributed 30% methyl-isobutyl-ketone dispersion liquid of the classification consolidation bridge formation Pori methacrylic acid methyl particle (trade name: MXS-300, Soken Chemical & Engineering make) of 3 micrometers of mean diameters by 10000rpm in the poly TRON disperser for 30 minutes is added to this solution. Subsequently 48.5g of dispersion liquid which distributed 30% methyl-isobutyl-ketone dispersion liquid of the classification consolidation bridge formation Pori methacrylic acid methyl particle (trade name: MXS-500, Soken Chemical & Engineering make) of 5 micrometers of mean diameters by 10000rpm in the poly TRON disperser for 20 minutes was added. Finally, after adding 9.8g of sol constituents a of an organosilane, it agitated in Despa - for 20 minutes, it filtered with the filter made from polypropylene of 30 micrometers of apertures, and the coating liquid C of an anti-dazzle property rebound ace court layer was prepared.

[0079]

(Preparation of the coating liquid D for anti-dazzle property rebound ace court layers)

The coating liquid D for anti-dazzle property rebound ace court layers as well as [completely] coating liquid C was prepared except having changed screw coat #360 (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY make) of said coating liquid C for anti-dazzle property rebound ace court layers into ARONIKKUSU M-350 (Toagosei make) (EO addition trimethylolpropane triacrylate, n**1).

[0080]

(Preparation of the coating liquid E for anti-dazzle property rebound ace court layers)

The coating liquid E for anti-dazzle property rebound ace court layers as well as [completely] coating liquid C was prepared except having changed screw coat #360 (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY make) of said coating liquid C for anti-dazzle property rebound ace court layers into EO addition trimethylolpropane triacrylate and n**6.

[0081]

(Preparation of the coating liquid F for anti-dazzle property rebound ace court layers)

The coating liquid F for anti-dazzle property rebound ace court layers as well as [completely] coating liquid C was prepared except having changed screw coat #360 (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY make) of said coating liquid C for anti-dazzle property rebound ace court layers into ARONIKKUSU M-320 (Toagosei make) (PO addition trimethylolpropane triacrylate, n**2).

[0082]

(Preparation of the coating liquid G for anti-dazzle property rebound ace court layers)

The coating liquid G for anti-dazzle property rebound ace court layers as well as [completely] coating liquid C was prepared except having changed screw coat #360 (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY make) of said coating liquid C for anti-dazzle property rebound ace court layers into EO addition pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate and n= 2.

[0083]

(Preparation of the coating liquid H for anti-dazzle property rebound ace court layers)

76.4g (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of mixture of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate was added to EO addition trimethylolpropane triacrylate (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY bis-coat # 360) 127g, 10.8g of polymerization initiator IRUGA cures 184 (Tiba Fine chemicals) was added further, and mixed stirring was carried out. Methyl-isobutyl-ketone 60.0g and methyl-ethyl-ketone 33.0g were added and stirred to this. The refractive index of spreading and the paint film obtained by carrying out ultraviolet curing was 1.53 about this solution. Furthermore, 102g of dispersion liquid which distributed 30% methyl-isobutyl-ketone dispersion liquid of the classification consolidation bridge formation Pori methacrylic acid methyl particle (trade name: MXS-500, Soken Chemical & Engineering make) of 5 micrometers of mean diameters by 10000rpm in the poly TRON disperser for 20 minutes is added to this solution. Subsequently 95g of dispersion liquid which distributed 30% methyl-isobutyl-ketone dispersion liquid of a silica particle (trade name: SHIHO star KE-P250, NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd. make) with a mean particle diameter of 2.5 micrometers by 10000rpm in the poly TRON disperser for 30 minutes was added. Finally, after adding 6.1g of sol constituents a of an organosilane, it agitated in Despa - for 20 minutes, it filtered with the filter made from polypropylene of 30 micrometers of apertures, and the coating liquid H of an anti-dazzle property rebound ace court layer was prepared.

[0084]

(Preparation of the coating liquid I for anti-dazzle property rebound ace court layers)

18.5g (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of mixture of EO addition trimethylolpropane triacrylate (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY bis-coat # 360) 66.5g, dipentaerythritol pentaacrylate, and dipentaerythritol hexaacrylate and 260g (DESORAITO Z7404, the product made from JSR, 61% of solid content concentration, 68% of zirconia contents in solid content, about 20nm of mean diameters) of commercial zirconia content UV hardening mold rebound ace court liquid were diluted with methyl-isobutyl-ketone 56g methyl-ethyl-ketone 18g. Furthermore silane coupling agent KBM-5103 (product made from Shin-etsu Chemistry) 28g was added, and it mixed. The refractive index of spreading and the paint film obtained by carrying out ultraviolet curing was 1.61 about this solution.

Furthermore, in this solution, 42g (liquid stirred and distributed by 10000rpm in high-speed Despa - for 30 minutes) of 30% methyl-isobutyl-ketone dispersion liquid of the classification consolidation bridge formation Pori methacrylic acid methyl particle (trade name: MXS-300, Soken Chemical & Engineering make) of 3 micrometers of mean diameters, 111g (stirring [in high-speed Despa -] for 40 minutes by 10000rpm) of subsequently, 30% methyl-isobutyl-ketone dispersion liquid of a silica particle (trade name: SHIHO star KE-P150, NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd. make) with a mean particle diameter of 1.5 micrometers After adding dispersed liquid and agitating by DISUPA for 20 minutes, it filtered with the filter made from polypropylene of 30 micrometers of apertures, and the coating liquid i of an anti-dazzle property rebound ace court layer was prepared.

[0085]

(Preparation of the coating liquid J for anti-dazzle property rebound ace court layers)

Methyl-isobutyl-ketone 16.0g and methyl-ethyl-ketone 19.8g were added to EO addition trimethylolpropane triacrylate (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY bis-coat # 360) 80g, trimethylolpropane triacrylate (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY bis-coat # 295) 21g, and 327g (DESORAITO Z7404, the product made from JSR, 61% of solid content concentration, 68% of zirconia contents in solid content, about 20nm of mean diameters, a polymerization nature monomer, polymerization initiator content) of commercial zirconia content UV hardening mold rebound ace court liquid, and mixed stirring was carried out. The refractive index of spreading and the paint film obtained by carrying out ultraviolet curing was 1.70 about this solution.

Furthermore, 30.4g of dispersion liquid which distributed 30% methyl-isobutyl-ketone dispersion liquid of the classification consolidation bridge formation Pori methacrylic acid methyl particle (trade name: MXS-300, Soken Chemical & Engineering make) of 3 micrometers of mean diameters by 10000rpm in the poly TRON disperser for 30 minutes is added to this solution. Subsequently 48.5g of dispersion liquid which distributed 30% methyl-isobutyl-ketone dispersion liquid of the classification consolidation bridge formation Pori methacrylic acid methyl particle (trade name: MXS-500, Soken Chemical & Engineering make) of 5 micrometers of mean diameters by 10000rpm in the poly TRON disperser for 20 minutes was added. Finally, after adding 9.8g of sol constituents a of an organosilane, it agitated in Despa - for 20 minutes, it filtered with the filter made from polypropylene of 30 micrometers of apertures, and the coating liquid J of an anti-dazzle property rebound ace court layer was prepared.

[0086]

(Preparation of coating liquid I for anti-dazzle property rebound ace court layers)

EO addition trimethylolpropane triacrylate (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY bis-coat # 360) of the coating liquid A for anti-dazzle property rebound ace court layers was made into zero, except having increased the quantity of the mixture (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate to 101g, it was made the same as the coating liquid A for anti-dazzle property rebound ace court layers, and anti-dazzle property rebound ace court layer coating liquid I for a comparison was prepared.

[0087]

(Preparation of coating liquid RO for anti-dazzle property rebound ace court layers)

EO addition trimethylolpropane triacrylate (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY bis-coat # 360) of the coating liquid B for anti-glare layers was made into zero, except having increased the quantity of the mixture (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate to 195.2g, it was made the same as the coating liquid B for anti-dazzle property rebound ace court layers, and anti-dazzle property rebound ace court layer coating liquid RO for a comparison was prepared.

[0088]

(Preparation of coating liquid Ha for anti-dazzle property rebound ace court layers)

EO addition trimethylolpropane triacrylate (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY bis-coat # 360) of the coating liquid C for anti-glare layers was made into zero, except having increased the quantity of the mixture (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate to 101g, it was made the same as the coating liquid C for anti-dazzle

property rebound ace court layers, and anti-dazzle property rebound ace court layer coating liquid Ha for a comparison was prepared.

[0089]

(Preparation of coating liquid NI for anti-dazzle property rebound ace court layers)

EO addition trimethylolpropane triacrylate (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY bis-coat # 360) of the coating liquid H for anti-dazzle property rebound ace court layers was made into zero, except having increased the quantity of the mixture (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate to 203.4g, it was made the same as the coating liquid H for anti-dazzle property rebound ace court layers, and anti-dazzle property rebound ace court layer coating liquid NI for a comparison was prepared.

[0090]

(Preparation of coating liquid HO for anti-dazzle property rebound ace court ****)

EO addition trimethylolpropane triacrylate (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY bis-coat # 360) of the coating liquid i for anti-dazzle property rebound ace court layers was made into zero, except having increased the quantity of the mixture (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate to 85g, it was made the same as the coating liquid i for anti-glare layers, and anti-dazzle property rebound ace court layer coating liquid HO for a comparison was prepared.

[0091]

(Preparation to the coating liquid for anti-dazzle property rebound ace court layers)

EO addition trimethylolpropane triacrylate (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY bis-coat # 360) of the coating liquid J for anti-glare layers was made into zero, except having increased the quantity of trimethylolpropane triacrylate (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY bis-coat # 295) to 101g, it was made the same as the coating liquid J for anti-dazzle property rebound ace court layers, and anti-dazzle property rebound ace court layer coating liquid HE for a comparison was prepared.

[0092]

(Preparation of the coating liquid 1 for low refractive-index layers)

Silica sol (MEK-ST, mean-particle-diameter [of 15nm], 30% [of solid content concentration], Nissan chemistry company make) 14g, sol constituent a4.0g of an organosilane and methyl-ethyl-ketone 30g, and cyclohexanone 6.0g were filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures after addition and stirring to heat cross-linking fluorine-containing polymer (JN-7228, 6% [of solid content concentration], product made from JSR) 150g of a refractive index 1.42, and the coating liquid 1 for low refractive-index layers was prepared.

[0093]

(Preparation of the coating liquid 2 for low refractive-index layers)

Silica sol (particle-size difference article [of MEK-ST], mean-particle-diameter [of 45nm], 30% [of solid content concentration], Nissan chemistry company make) 14g, sol constituent a4.0g of an organosilane and methyl-ethyl-ketone 30g, and cyclohexanone 6.0g were filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures after addition and stirring to heat cross-linking fluorine-containing polymer (JN-7228, 6% [of solid content concentration], product made from JSR) 150g of a refractive index 1.42, and the coating liquid 2 for low refractive-index layers was prepared.

[0094]

[Example 1]

Each was applied for the smooth rebound ace court layer A, anti-dazzle property rebound ace court layer A-J, I - HE, and low refractive-index layers 1 and 2 as follows. The combination of a laminating went as given in a table 1.

(1) Painting of a smooth rebound ace court layer

It is being begun with a roll gestalt to roll a triacetyl cellulose film (TAC-TD80U, Fuji Photo Film Co., Ltd. make) with a thickness of 80 micrometers. The micro gravure roll with a diameter of 50mm and doctor blade which have a gravure pattern with a 180 [/inch] and a depth of 40 micrometers are used.

the above-mentioned coating liquid for smooth rebound ace court layers -- the number of lines -- It applies the condition for gravure roll rotational frequency 30rpm and 10m/of bearer rates. 120 degrees C and after drying for 2 minutes, the air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 160 W/cm is used under the nitrogen purge of 0.1% or less of oxygen densities. The ultraviolet rays of illuminance 400 mW/cm² and dose 300 mJ/cm² were irradiated, the spreading layer was stiffened, and the smooth rebound ace court layer with a thickness of 2.5 micrometers was formed and rolled round.
[0095]

(2) Painting of an anti-dazzle property rebound ace court layer

[that it is begun with a roll gestalt whether to roll a triacetyl cellulose film (TAC-TD80U, Fuji Photo Film Co., Ltd. make) with a thickness of 80 micrometers, and] Or it is being begun again to roll the triacetyl cellulose film which painted said smooth rebound ace court layer. the above-mentioned coating liquid for anti-dazzle property rebound ace court layers -- the number of lines -- an inch 180-140 [/] The micro gravure roll with a diameter of 50mm and doctor blade which have a gravure pattern with a depth of 40 micrometers are used. It applies the condition for gravure roll rotational frequency 30rpm and 5m/of bearer rates. The air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 160 W/cm is used under a nitrogen purge after 4-minute desiccation at 120 degrees C. The ultraviolet rays of illuminance 400 mW/cm² and dose 300 mJ/cm² were irradiated, the spreading layer was stiffened, and the anti-dazzle property rebound ace court layer with a thickness of 2.5 micrometers - 4.5 micrometers was formed and rolled round.

[0096]

(3) Painting of a low refractive-index layer

It is being begun again to roll the triacetyl cellulose film which painted the above-mentioned smooth rebound ace court layer, the anti-dazzle property rebound ace court layer, or the anti-dazzle property rebound ace court layer. The micro gravure roll with a diameter of 50mm and doctor blade which have a gravure pattern with a 180 [/inch] and a depth of 40 micrometers are used. the above-mentioned coating liquid for low refractive-index layers -- the number of lines -- It applies the condition for gravure roll rotational frequency 30rpm and 10m/of bearer rates. The air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 240 W/cm is further used under a nitrogen purge after 2-minute desiccation at 80 degrees C. The ultraviolet rays of illuminance 400 mW/cm² and dose 300 mJ/cm² were irradiated, heat bridge formation was carried out for 10 minutes at 140 degrees C, and the low refractive-index layer with a thickness of 0.096 micrometers was formed and rolled round.

[0097]

[A table 1]

試料番号	平滑ハートコート層 塗布液	防眩性ハートコート層 塗布液	低屈折率層塗布液
101 (本発明)	ア	A	1
102 (本発明)	ア	C	1
103 (本発明)	なし	A	1
104 (本発明)	なし	B	1
105 (本発明)	なし	C	1
106 (本発明)	なし	D	1
107 (本発明)	なし	E	1
108 (本発明)	なし	F	1
109 (本発明)	なし	G	1
110 (本発明)	なし	H	1
111 (本発明)	なし	i	1
112 (本発明)	なし	J	1
113 (比較例)	なし	イ	1
114 (比較例)	なし	ロ	1
115 (比較例)	なし	ハ	1
116 (比較例)	なし	ニ	1
117 (比較例)	なし	ホ	1
118 (比較例)	なし	ヘ	1
119 (本発明)	なし	A	2
120 (本発明)	なし	B	2
121 (本発明)	なし	C	2
122 (本発明)	なし	H	2
123 (本発明)	なし	i	2

[0098]

(Assessment of an antireflection film)

The following items were evaluated about the obtained film.

(1) Average reflectance

In the 380-780nm wavelength field, the spectral reflectance in 5 degrees of incident angles was measured using the spectrophotometer (Jasco Corp. make). The average reflectance of 450-650nm was used for the result.

(2) Hayes

It is Hazemeter MODEL about Hayes of the obtained film. It measured using 1001DP (Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. make).

(3) Pencil degree-of-hardness assessment

It is JIS as an index of damage resistance. K Pencil degree-of-hardness assessment of a publication was performed to 5400. JIS after carrying out gas conditioning of the antireflection film at the temperature of 25 degrees C, and 60% of humidity RH for 2 hours S The pencil for a trial of 3H specified to 6006 is used, and it is by the 1kg load.

In assessment of n= 5, a blemish is not accepted at all. : O

It sets to assessment of n= 5 and a blemish is 1 or two. : **

It sets to assessment of n= 5 and a blemish is three or more. : x

(4) A contact angle, fingerprint adhesion assessment

As a surface contamination-resistant index, after carrying out gas conditioning of the optical material at the temperature of 25 degrees C, and 60% of humidity RH for 2 hours, the contact angle over water was measured. Moreover, after making the fingerprint adhere to this sample front face, the condition when wiping it off by the cleaning cross was observed, and fingerprint adhesion was evaluated as follows.

A fingerprint can be wiped off thoroughly. : O

A fingerprint can be a little seen. : **

A fingerprint can hardly be wiped off. : x

[0099]

(5) Dynamic friction coefficient measurement

The dynamic friction coefficient estimated as an index of surface slipping nature. The dynamic friction coefficient used the value measured with the HEIDON-14 dynamical-friction measurement machine in 5mmphi stainless steel ball, 100g of loads, and rate 60 cm/min, after carrying out gas conditioning of the sample at 25 degrees C and 60% of relative humidity for 2 hours.

(6) Anti-dazzle property assessment

The unreserved fluorescent lamp (8000 cd/m²) without a louver was projected on the produced acid-resisting film, and the following criteria estimated extent of dotage of the reflected image.

The profile of a fluorescent lamp is not known at all. : O

The profile of a fluorescent lamp is known slightly. : O

A profile is discriminable although the fluorescent lamp is fading. : **

A fluorescent lamp hardly fades. : x

(7) Flash assessment

The fluorescent lamp diffused light with a louver was projected on the created acid-resisting film, and the following criteria estimated the surface flash.

A flash is hardly seen. : O

There is a flash slightly. : **

There is a flash of size discriminable by the eye. : x

[0100]

(8) Abrasion-proof [steel wool] nature assessment

It tested by rubbing on condition that the following using the rubbing circuit tester.

Sample gas-conditioning conditions: 25 degrees C, 60%RH, 2 hours or more.

The circuit tester which rubs and contacts a **:sample rubbed, steel wool (the product made from Japanese steel wool, GEREDO No.0000) was wound around the point (1cmx1cm), and band immobilization was carried out so that it might not move.

Travel (one way): 13cm.

It rubs and is a rate:13cm/second.

Load: 200 g/cm².

Point touch area: 1cmx1cm.

It rubs and is count:10 round trip.

Oily black ink was applied to the background of the sample which it finished rubbing, and by the reflected light, visual observation was carried out, it rubbed, and the following criteria estimated the blemish of a part.

Even if it sees very carefully, a blemish is not in sight at all. : O

When it sees very carefully, a slightly weak blemish is in sight. : O

A weak blemish is in sight. : O**

The blemish of whenever [middle] is in sight. : **

A strong blemish is in sight only by having a look. : x
[0101]

(9) Water cotton-swab ***** resistance assessment

The rubbing circuit tester rubbed, the cotton swab was fixed to the point, and the upper and lower sides of a sample were fixed with a clip in the smooth pan, and at the room temperature of 25 degrees C, the sample and the cotton swab were dipped in 25-degree C water, it rubbed to the cotton swab, having applied the 300g load, the count was changed and rubbed, and it tested. It rubs and conditions are as follows.

It rubs and is distance (one way):1cm.

It rubs and they are rate:about 2 round trips /, and second.

The sample which it finished rubbing was observed, it rubbed and the count to which film peeling took place estimated resistance as follows.

It is film peeling by zero to 10 round trip. : x

It is film peeling by ten to 30 round trip. : **x

It is film peeling by 30 to 50 round trip. : **

It is film peeling by 50 to 100 round trip. : O**

It is film peeling by 100 to 150 round trip. : O

150 round trips also have no film peeling. : O

(10) Arithmetical-mean-deviation-of-profile (Ra) assessment

About the produced anti-dazzle property acid-resisting film, the value of arithmetical mean deviation of profile (Ra) was measured using the surface roughness meter AY22 by Kosaka Laboratory, Ltd. It turned out that the value of this arithmetical mean deviation of profile (Ra) serves as an important index at the time of developing the anti-dazzle property acid-resisting film corresponding to a highly minute nature monitor. It can be said that it is a highly minute nature response, so that a numeric value is small.

[0102]

(11) MOYA side-like assessment

The produced anti-dazzle property acid-resisting film was cut off to 18x30cm, about the sample which smeared away the background (field of a low refractive-index layer and objection) with the black magic marker, the low refractive-index layer side was shape[of a field]-observed by the fluorescent lamp, and the shape of a MOYA side was evaluated by the following criteria.

Over the whole surface, the reflected light is homogeneous and MOYA has not come out. : O

MOYA (spots)-like reflected light nonuniformity looks weak to some places. : **

MOYA-like reflected light nonuniformity is visible to the whole surface. : x

[0103]

An assessment result is described. In the sample of this invention in said sample, fingerprint adhesion is O, anti-dazzle property got down from close to the range of O - **, a flash is O and the close contact angle was in the range of 100-103 degrees. The dynamic friction coefficient got down from close to the range of 0.07-0.1, and was desirable. It was over the engine-performance level by which acid resistibility ability and a pencil degree of hardness are also needed for an anti-dazzle property acid-resisting film.

Other assessment results are shown in a table 2.

It turns out that the samples 101-112 of this invention, and 119-123 are excellent in abrasion-proof [steel wool] nature compared with the example samples 113-118 of a comparison. It is clear these results' to twist the polyfunctional acrylate system compound which added EO of (A) or PO in the effectiveness of the configuration of this invention used together with the (B) monomer to the conventional configuration which uses only the polyfunctional acrylate system compound which does not add the oxide of (B) as a monomer component.

Subsequently, although the reflected light nonuniformity of the shape of MOYA with a weak sample 115 was seen as a result of performing MOYA side-like assessment of this invention sample 105 and the

comparison sample 115, 105 did not have MOYA-like reflected light nonuniformity and had the shape of a beautiful field.

[0104]

[A table 2]

試料番号	平均反射率 (%)	ヘイズ (%)	鉛筆硬度	スチール 耐擦傷性	水綿棒 こすり	Ra (μm)
101 (本発明)	2.1	43	○	○	○	0.13
102 (本発明)	2.1	48	○	○	○	0.13
103 (本発明)	2.2	42	○	○	○	0.14
104 (本発明)	2.2	41	△	○	○	0.13
105 (本発明)	2.1	49	○	○	○	0.14
106 (本発明)	2.2	48	○	○	○	0.13
107 (本発明)	2.1	47	△	◎	○	0.13
108 (本発明)	2.1	48	○	○	○	0.13
109 (本発明)	2.2	48	○	○	○	0.13
110 (本発明)	2.3	23	△	○	○	0.12
111 (本発明)	2.1	53	○	○	○	0.11
112 (本発明)	2.2	43	△	○	○	0.13
113 (比較例)	2.2	43	○	△	○	0.13
114 (比較例)	2.1	42	△	△	○	0.13
115 (比較例)	2.2	49	○	△	○	0.13
116 (比較例)	2.3	24	△	△	○	0.13
117 (比較例)	2.1	53	○	×	○	0.11
118 (比較例)	2.2	44	△	△	○	0.13
119 (本発明)	2.2	42	△	◎	○	0.14
120 (本発明)	2.3	50	○	○	○	0.14
121 (本発明)	2.2	24	△	◎	○	0.14
122 (本発明)	2.3	43	○	◎	○	0.14
123 (本発明)	2.2	54	○	○	○	0.12

[0105]

Next, the anti-dazzle property acid-resisting polarizing plate was produced using the samples 101-112 of this invention, and the film of 119-123. When the liquid crystal display which has arranged the acid-resisting layer to the outermost layer using this polarizing plate was produced, the contrast which was excellent since there was reflected [no / outdoor daylight] was acquired, and it had the visibility which

was not conspicuous with anti-dazzle property, and was excellent. [of a reflected image]

When the liquid crystal display was produced combining the optical compensation film which consists of optical anisotropic layers which fixed the orientation of a polarizer, a transparence base material, and discotheque liquid crystal in the sample of above-mentioned this invention still more nearly similarly, and the polarizing plate which becomes a list from a light-scattering layer and visibility was evaluated, there is reflected [no / outdoor daylight], the outstanding contrast was acquired, and it had the engine performance which whose reflected image was not conspicuous with anti-dazzle property, and was excellent.

[0106]

(Saponification processing of an acid-resisting film)

The following processings were performed about the samples 101-123 of the above and an example 1. The 1.5-N sodium-hydroxide water solution was prepared, and it was kept warm at 50 degrees C. The 0.01-N dilute-sulfuric-acid water solution was prepared.

After the produced acid-resisting film was immersed in the aforementioned sodium-hydroxide water solution for 2 minutes, it was immersed in water and the sodium-hydroxide water solution was fully flushed. Subsequently, after being immersed in the aforementioned dilute-sulfuric-acid water solution for 1 minute, it was immersed in water and the dilute-sulfuric-acid water solution was fully flushed. Furthermore, the acid-resisting film was fully dried at 100 degrees C.

Thus, the following assessment was performed about the produced processed [saponification] acid-resisting film.

[0107]

(12) Assessment of peeling of the film by saponification processing

Saponification processing of the acid-resisting film of 100 sheets was carried out, the existence of peeling of the film saponification processing before and after saponification processing was observed visually, and the following three-stage assessment was performed.

What peeling was not accepted in at all in all 100 sheets : O

What peeling was accepted in is a thing of less than five sheets. : **

What had for five sheets what [good] peeling was accepted in : x

(13) Assessment of squares adhesion

Gas conditioning of the protection film for polarizing plates was carried out for 2 hours on the conditions of the temperature of 25 degrees C, and 60% of relative humidity. In the front face of the side which has the outermost layer of drum of the protection film for polarizing plates, after having put in 11 length and slitting of 11 width in a grid pattern with the cutter knife, sticking the polyester adhesive tape (NO.31B) by NITTO DENKO CORP. and making it paste up, the adherence test removed in an instant was repeated in the same location, and was performed 3 times. The existence of peeling of the film was observed visually and the following three-stage assessment was performed.

What peeling was not accepted in at all in 100 measures : O

What peeling was accepted in is a thing of less than two measures. : **

What had for two measures what [good] peeling was accepted in : x

[0108]

In which sample of the example 1 of this invention which performed adhesion assessment, peeling of the film by saponification processing and peeling of squares adhesion were not observed. Moreover, about the sample of this invention, with the rebound ace court layer and the low refractive-index layer, when the contact angle over the water of the reverse side face which sandwiched the base material was measured, also in which sample, close was in the range of 40 to 30 degrees.

[0109]

[Example 2]

It was immersed in the water solution of 2.0g [/l.] iodine and potassium iodide 4.0 g/l for 240 seconds at 25 degrees C, introduced the PVA (polyvinyl alcohol) film into the water solution of boric-acid 10 g/l after 60-second immersion at 25 degrees C further at the tenter drawing machine of the gestalt of drawing 2 , extended 5.3 times, the tenter was made crooked like drawing 2 to the drawing direction,

and width of face was kept constant after that. After making it dry in 80-degree-C ambient atmosphere, it seceded from the tenter. The bearer rate difference of a tenter clip on either side was less than 0.05%, and the angle which the center line of the film introduced and the center line of the film sent to degree process make was 46 degrees. $|L1-L2|$ is 0.7m, W is 0.7m, and the relation of $|L1-L2|=W$ was suited here. 45 degree of real drawing direction Ax-Cx in a tenter outlet inclined to the center line 22 of the film sent to degree process. Siwa in a tenter outlet and film deformation were not observed. Furthermore, it dried at Fuji Photo Film FUJITAKKU (cellulose triacetate, retardation value of 3.0nm) which carried out saponification processing, lamination, and 80 more degrees C by having used the PVA (PVA[by Kuraray Co., Ltd.]- 117 H)3% water solution as adhesives, and the polarizing plate with an effective width of 650mm was obtained. 45 degrees of absorption shaft orientations of the obtained polarizing plate inclined to the longitudinal direction. The permeability in 550nm of this polarizing plate was 43.7%, and degree of polarization was 99.97%. When it was made the sense to which the side of the film which should furthermore be cut off becomes in parallel with accuracy at the longitudinal direction of a Webb-like film and having been judged in 310x233mm size, the polarizing plate with which 45-degree absorption shaft inclined to the side at 91.5% of area effectiveness was obtained. Next, the samples 101-112 of this invention of an example 1 and the film in which 119-123 carried out saponification processing were stuck with the above-mentioned polarizing plate, and the polarizing plate with an anti-dazzle property acid-resisting film was produced. When the liquid crystal display which has arranged the acid-resisting layer to the outermost layer using this polarizing plate was produced, the contrast which was excellent since there was reflected [no / outdoor daylight] was acquired, and it had the visibility which was not conspicuous with anti-dazzle property, and was excellent. [of a reflected image]

[0110]

[Example 3]

Instead of being "Fuji Photo Film FUJITAKKU (cellulose triacetate, retardation value of 3.0nm)" in polarizing plate production toward which 45-degree absorption shaft of the above-mentioned example 2 inclined, the samples 101-112 of this invention of an example 1 and the film in which 119-123 carried out saponification processing were made to rival, and the polarizing plate with an anti-dazzle property acid-resisting film was produced. When the liquid crystal display which has arranged the acid-resisting layer to the outermost layer using this polarizing plate was produced, the contrast which was excellent like the example 2 since there was reflected [no / outdoor daylight] was acquired, and it had the visibility which was not conspicuous with anti-dazzle property, and was excellent. [of a reflected image]

[0111]

[Example 4]

After being immersed for 2 minutes into 1.5 conventions and a 55-degree C NaOH water solution, it neutralized and the samples 101-112 of this invention produced in the example 1, and 119-123 were rinsed, and saponification processing of the triacetyl cellulose side of the rear face of a film was carried out, and one side of the polarization film made stick to polyvinyl alcohol iodine, extended and produced was pasted. Furthermore, the triacetyl cellulose film (TAC-TD80U, Fuji Photo Film Co., Ltd. make) with a thickness of 80 micrometers which carried out saponification processing on the same conditions as the above was pasted up on another field of the polarization film, and the polarizing plate was produced. Thus, when it stuck with the polarizing plate by the side of a check by looking of the liquid crystal display (it has D-BEF made from Sumitomo 3M which has a polarization selection layer and which is a polarization separation film between a back light and a liquid crystal cell) of the notebook computer of transparency mold TN liquid crystal display loading and the produced polarizing plate was replaced with so that an antireflection film side might serve as the outermost surface, there was reflected [very little / a background] and the very high display of display grace was obtained.

[0112]

[Example 5]

The samples 101-112 of this invention produced in the example 1, the protection film by the side of the

liquid crystal cell of the polarizing plate by the side of a check by looking of the transparency mold TN liquid crystal cell which stuck 119-123, And the disc side of a discotheque structural unit leans to the protection film by the side of the liquid crystal cell of the polarizing plate by the side of a back light to the transparence base material side. And the include angle of the disc side of this discotheque structural unit and a transparence base material side to make the angle-of-visibility amplification film (wide view film SA-12B --) which has the optical compensation layer which is changing in the depth direction of an optical anisotropic layer When the Fuji Photo Film Co., Ltd. make was used, it excelled in the contrast in a ** room, and the vertical and horizontal angle of visibility was dramatically large, it excelled in visibility extremely, and the high liquid crystal display of display grace was obtained.

[0113]

[Example 6]

When sticking the samples 101-112 of this invention produced in the example 1, and 119-123 through the binder on the glass plate of the front face of an organic electroluminescence display, the echo in a glass front face was suppressed and the display with high visibility was obtained.

[0114]

[Example 7]

The polarizing plate with an one side acid-resisting film was produced using the samples 101-112 of this invention produced in the example 1, and 119-123, when $\lambda/4$ plate was stuck on the reverse side of the side which has the antireflection film of a polarizing plate at the glass plate of the front face of lamination and an organic electroluminescence display, the surface echo and the echo from the interior of surface glass were cut, and the display with very high visibility was obtained.

[0115]

[Effect of the Invention]

Abrasion-proof nature can make it able to improve, having sufficient acid resistibility ability and antifouling property by using together with the (B) monomer the polyfunctional acrylate system compound which added EO of (A), or PO according to this invention, and the acid-resisting film which reduced MOYA-like side-like failure of the film after spreading can be offered. Moreover, the manufacture approach of the acid-resisting film which can be manufactured for high productivity can be offered. Furthermore, a display with high visibility can be offered.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the cross section showing 1 operation gestalt of the acid-resisting film of this invention.

[Drawing 2] It is the schematic diagram showing the tenter drawing machine used in the example 2.

[Description of Notations]

1 Anti-dazzle Property Acid-Resisting Film

2 Transparence Base Material

3 Smooth Rebound Ace Court Layer

4 Anti-dazzle Property Rebound Ace Court Layer

5 Low Refractive-Index Layer

6 Mat Particle

(**) The film installation direction

(**) The direction of film transport to degree process

(a) The process which introduces a film

(b) The process which extends a film

(c) The process which sends an oriented film to degree process

A1 the maintenance means of a film -- biting -- a lump location and origin location (real maintenance start point: right) of a film drawing

B1 the maintenance means of a film -- biting -- lump location (left)

C1 Origin location of a film drawing (real maintenance start point: left)

Cx A film balking location and terminal point criteria location of a film drawing (the point canceling [real maintenance]: left)

Ay Terminal point criteria location of a film drawing (the point canceling [real maintenance]: right)
| L1-L2| Stroke difference of a film maintenance means on either side
W Real width of face in the drawing process termination of a film
theta Angle which the drawing direction and a film travelling direction make
21 Chuo Line of Installation Side Film
22 Chuo Line of Film Sent to Degree Process
23 Locus of Film Maintenance Means (Left)
24 Locus of Film Maintenance Means (Right)
25 Installation Side Film
26 Film Sent to Degree Process
27 27' Point on either side starting [film maintenance] (bite lump)
28 28' Breaking away point from a film maintenance means on either side

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the cross section showing 1 operation gestalt of the acid-resisting film of this invention.

[Drawing 2] It is the schematic diagram showing the tenter drawing machine used in the example 2.

[Description of Notations]

1 Anti-dazzle Property Acid-Resisting Film

2 Transparence Base Material

3 Smooth Rebound Ace Court Layer

4 Anti-dazzle Property Rebound Ace Court Layer

5 Low Refractive-Index Layer

6 Mat Particle

(**) The film installation direction

(**) The direction of film transport to degree process

(a) The process which introduces a film

(b) The process which extends a film

(c) The process which sends an oriented film to degree process

A1 the maintenance means of a film -- biting -- a lump location and origin location (real maintenance start point: right) of a film drawing

B1 the maintenance means of a film -- biting -- lump location (left)

C1 Origin location of a film drawing (real maintenance start point: left)

Cx A film balking location and terminal point criteria location of a film drawing (the point canceling [real maintenance]: left)

Ay Terminal point criteria location of a film drawing (the point canceling [real maintenance]: right)

| L1-L2| Stroke difference of a film maintenance means on either side

W Real width of face in the drawing process termination of a film

theta Angle which the drawing direction and a film travelling direction make

21 Chuo Line of Installation Side Film

22 Chuo Line of Film Sent to Degree Process

23 Locus of Film Maintenance Means (Left)

24 Locus of Film Maintenance Means (Right)

25 Installation Side Film

26 Film Sent to Degree Process

27 27' Point on either side starting [film maintenance] (bite lump)

28 28' Breaking away point from a film maintenance means on either side

[Translation done.]

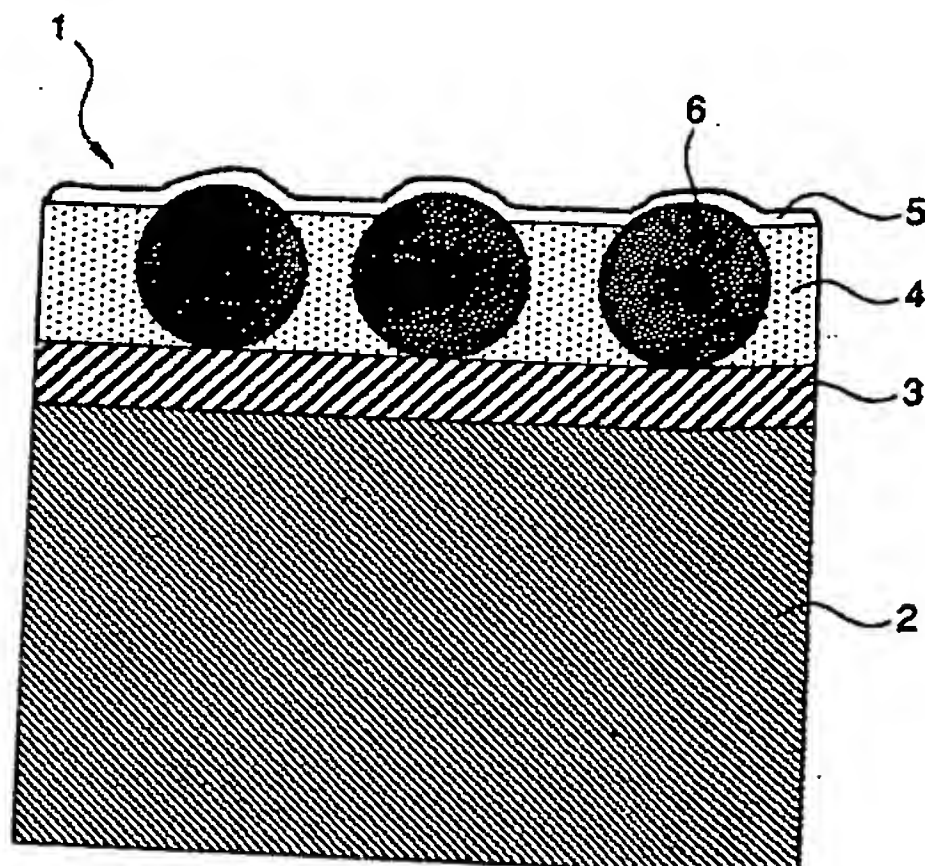
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

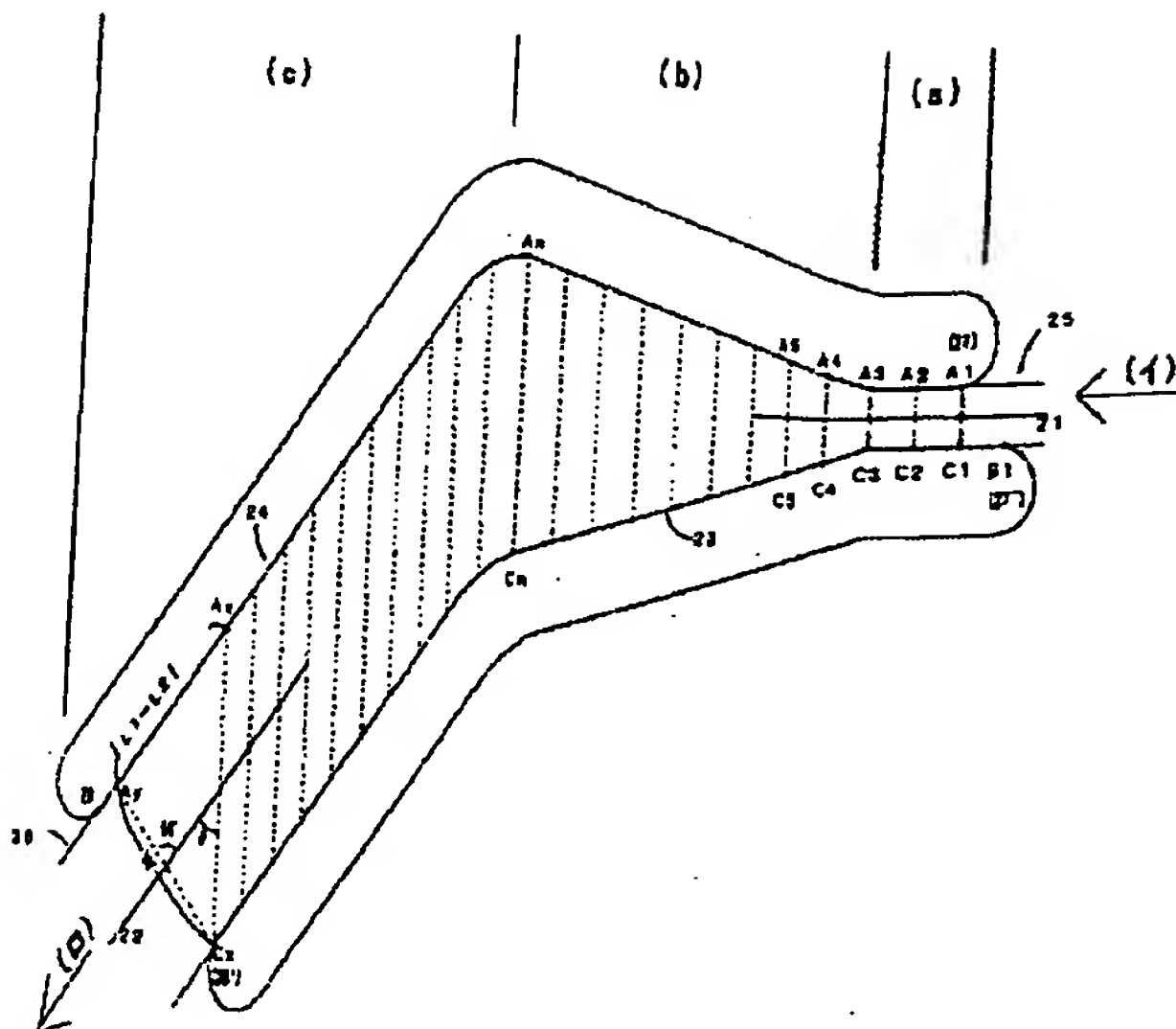
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-264327

(P2004-264327A)

(43) 公開日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int.Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
GO2B 1/11	GO2B 1/10 A	2H049
B32B 7/02	B32B 7/02 103	2H091
B32B 27/30	B32B 27/30 A	2K009
GO2B 1/10	GO2B 5/30	4F100
GO2B 5/30	GO2F 1/1335	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2003-13922 (P2003-13922)
(22) 出願日 平成15年1月22日 (2003.1.22)

(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(74) 代理人 100105647
弁理士 小栗 昌平
(74) 代理人 100105474
弁理士 本多 弘徳
(74) 代理人 100108589
弁理士 市川 利光
(74) 代理人 100115107
弁理士 高松 猛
(74) 代理人 100090343
弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止フィルム、偏光板およびディスプレイ装置

(57) 【要約】

【課題】 十分な反射防止性能と防汚性を有しながら耐擦傷性が向上した反射防止フィルム、および生産性の高い該反射防止フィルムの製造方法を提供すること。

【解決手段】 透明支持体と低屈折率層の間に少なくとも1層のハードコート層を配置した反射防止フィルムにおいて、該ハードコート層が (A) エチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加した多官能アクリレート系モノマー、及び (B) オキシド類を付加しない多官能アクリレート系モノマー、を重合硬化した生成物を含むことを特徴とする反射防止フィルム。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明支持体上に低屈折率層と少なくとも 1 層のハードコート層を有し、透明支持体と低屈折率層の間にハードコート層が配置された反射防止フィルムにおいて、該ハードコート層に、(A) エチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加した多官能アクリレート系モノマー、及び (B) オキシド類を付加しない多官能アクリレート系モノマー、を重合硬化した生成物を含むことを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 2】

ロール形態の透明支持体を連続的に巻き出し、該巻き出された透明支持体の一方の面に、ハードコート層と低屈折率層のうちの少なくとも一層をマイクログラビアコート法によって塗工することを特徴とする請求項 1 に記載の反射防止フィルムの製造方法。 10

【請求項 3】

偏光膜と 2 枚の保護フィルムを有する偏光板であって、請求項 1 に記載の反射防止フィルムを、該 2 枚の保護フィルムのうちの少なくとも一方として用いたことを特徴とする偏光板。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の反射防止フィルムの低屈折率層を、ディスプレイの最表面に用いたことを特徴とするディスプレイ装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

【発明の属する技術分野】

本発明は、反射防止フィルム、偏光板およびディスプレイ装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

反射防止フィルムは、一般に、陰極管表示装置 (CRT)、プラズマディスプレイ (PDP) エレクトロルミネッセンスディスプレイ (ELD) や液晶表示装置 (LCD) のようなディスプレイ装置においてディスプレイの最表面に配置され、光学干渉の原理を用いて反射率を低減して、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り込みを防止する機能を有している。

30

【0003】

反射防止フィルムとしては透明支持体上にハードコート層と低屈折率層を有するものが知られている。また、上記の反射率を低減するためには、この低屈折率層を十分に低屈折率化しなければならないことが分かっている。

例えば、トリアセチルセルロースを支持体とし、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの UV 硬化被膜をハードコート層のバインダー主成分とする反射防止フィルムでは、450 nm から 650 nm における平均反射率を 1.6% 以下にするためには、低屈折率層の屈折率を 1.40 以下にする必要がある。屈折率 1.40 以下の素材としては無機物ではフッ化マグネシウムやフッ化カルシウム、有機物ではフッ素含率の大きい含フッ素化合物が挙げられる。しかしながら、これらのフッ素化合物は凝集力がないため、耐擦傷性の乏しいフィルムしか得られず、ディスプレイの最表面に配置するフィルムには適さない。一方、十分な耐擦傷性を確保するために、これまで知られている耐擦傷性を向上させることができる化合物を使用すると、反射率が大きくなる問題があった。

40

このように、反射率低下と耐擦傷性向上の両立は以前からの課題であった。

【0004】

上記の課題を解決するために、ハードコート層の屈折率を大きくすることにより、反射率を低減させる技術が開示されている (例えば、特許文献 1 参照)。しかしながら、このような高屈折率ハードコート層は、支持体との屈折率差が大きいためにフィルムの色むらが発生し、反射率の波長依存性も大きく振幅してしまう難点があった。

【0005】

また、ガスバリア性、防眩性、反射防止性に優れる防眩性反射防止膜についての発明が開 50

示されているが（例えば、特許文献2参照。）、CVDによる酸化珪素膜が必須であるため、ウェット塗布と比較して生産性に劣る難点があった。

【0006】

一方、最表面用フィルムの耐擦傷性を向上させるために、各機能層間の密着を強くすることも改良手段のひとつであり、例えば、（A）カルボキシ基を有するバインダーポリマー、（B）光重合開始剤、（C）エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリアクリレートを含むことにより感光性樹脂組成物の密着性を改良することが開示されているが（例えば、特許文献3参照）、耐擦傷性の点においてはさらなる改良が望まれていた。

【0007】

【特許文献1】

特開平7-287102号公報

【特許文献2】

特開平7-333404号公報

【特許文献3】

特開平7-56334号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、十分な反射防止性能と防汚性とを有しながら耐擦傷性が向上した反射防止フィルムを提供することである。

また、本発明の別の目的は、十分な反射防止性能と防汚性とを有し、耐擦傷性が向上した反射防止フィルムの製造方法であって、製造効率が極めて高い製造方法を提供することである。

さらには、そのような反射防止フィルムを用いた偏光板及びディスプレイ装置を提供することも本発明の目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、下記構成の反射防止フィルム、偏光板及びディスプレイ装置が提供され、上記目的が達成される。

（1）透明支持体上に低屈折率層と少なくとも1層のハードコート層を有し、透明支持体と低屈折率層の間にハードコート層が配置された反射防止フィルムにおいて、該ハードコート層に、（A）エチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加した3官能以上の多官能アクリレート系モノマー、及び（B）オキシド類を付加しない多官能アクリレート系モノマー、を重合硬化した生成物を含むことを特徴とする反射防止フィルム。

（2）前記（A）エチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加した多官能アクリレート系モノマーにおいて、エチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドのモル数が1～3であることを特徴とする（1）に記載の反射防止フィルム。

（3）前記（A）エチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加した多官能アクリレート系モノマーが、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートであることを特徴とする（1）または（2）に記載の反射防止フィルム。

（4）前記（B）オキシド類を付加しない多官能アクリレート系モノマーが、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートとの混合物であることを特徴とする（1）～（3）のいずれかに記載の反射防止フィルム。

（5）前記ハードコート層がバインダーと平均粒径1.0～10.0 μ mのマト粒子を含有し、該バインダーの屈折率が1.48～2.00であることを特徴とする（1）～（4）のいずれかに記載の反射防止フィルム。

（6）前記ハードコート層に、ジルコニウム、チタン、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモン、およびケイ素のうちより選ばれる少なくとも1つの酸化物からなる無機フィラーを含有することを特徴とする（1）～（5）のいずれかに記載の反射防止フィ

10

20

30

40

50

ルム。

(7) 前記低屈折率層に、シリカまたはフッ化マグネシウムからなる無機フィラーを含有することを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の反射防止フィルム。

(8) 前記低屈折率層に含まれる無機フィラーの平均粒径が $0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であることを特徴とする(7)に記載の反射防止フィルム。

(9) 前記反射防止フィルムの各層が、塗布後に連続して放射線照射または熱硬化を行うことによって形成された硬化膜からなる層であることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載の反射防止フィルム。

(10) ロール形態の透明支持体を連続的に巻き出し、該巻き出された透明支持体の一方の面に、ハードコート層と低屈折率層のうちの少なくとも一層をマイクログラビアコート法によって塗工することを特徴とする(1)～(9)のいずれかに記載の反射防止フィルムの製造方法。

(11) 偏光膜と2枚の保護フィルムを有する偏光板であって、(1)～(9)のいずれかに記載の反射防止フィルムを、該2枚の保護フィルムのうちの少なくとも一方として用いたことを特徴とする偏光板。

(12) 上記(1)～(9)のいずれかに記載の反射防止フィルムの低屈折率層を、ディスプレイの最表面に用いたことを特徴とするディスプレイ装置。

【0010】

【発明の実施の形態】

＜反射防止フィルム＞

本発明の実施の一形態として好適な反射防止フィルムの基本的な構成を図面を参照しながら説明する。

図1に模式的に示される態様は本発明の反射防止フィルムの一例であり、この場合、反射防止フィルム1は、透明支持体2、平滑ハードコート層3、防眩性ハードコート層4、そして低屈折率層5の順序の層構成を有する。

防眩性ハードコート層4には、マット粒子6が分散しており、防眩性ハードコート層4のマット粒子6以外の部分の素材の屈折率が $1.48 \sim 2.00$ の範囲にあることが好ましく、低屈折率層5の屈折率は $1.38 \sim 1.49$ の範囲にあることが好ましい。また、本発明において、平滑ハードコート層3は必須ではないがフィルム強度付与のために塗設されることが好ましい。平滑ハードコート層3および防眩性ハードコート層4はそれぞれ1層でもよいし、複数層、例えば2層乃至4層で構成されていてもよい。同様に低屈折率層5も1層で構成されていてもよいし、複数層で構成されていてもよい。

なお、ハードコート層と低屈折率層の間に他の樹脂層が設けられていてもよいし、また、低屈折率層より支持体から遠い側、例えば最表層、に防汚層が設けられていてもよい。

【0011】

(ハードコート層)

まず、本発明のハードコート層について以下に説明する。

ハードコート層は結合性、ハードコート性を付与するためのポリマー、および屈折率制御、架橋収縮防止、高強度化のための無機フィラーを主成分として形成される。この主成分にさらに目的に応じて、防眩性を付与するためのマット粒子が含有される。

また、本発明のハードコート層には、下記(A)及び(B)の多官能アクリレート系モノマーの重合硬化物が含有される。

(A) エチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加した多官能アクリレート系モノマー

(B) オキシド類を付加しない多官能アクリレート系モノマー

【0012】

本発明で述べるアクリレート系モノマーとは、アクリロイル基を有するアクリレートモノマーと、メタアクリロイル基を有するメタアクリレートモノマーを指す。また本発明に記載する(メタ)アクリレートとは、アクリレートまたはメタアクリレートを指す。

また、本発明ではエチレンオキシドを「EO」、プロピレンオキシドを「PO」と略する

。さらに、EOまたはPOのモル数を「n」で表示する。

【0013】

このうち(A)で定義される、上記オキシドを付加した多官能アクリレート系モノマーにおいて、EOまたはPOのn数としては、 $n=1\sim15$ が好ましく $n=1\sim10$ がより好ましく、 $n=1\sim6$ がさらに好ましく、 $n=1\sim3$ が特に好ましい(この時のnは平均値で表す。)

具体的に以下のモノマー類があげられるがこれらによって限定されるものではない。

【0014】

- | | | |
|------|---|----|
| A-1 | EO付加トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート($n=1$) | |
| A-2 | EO付加トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート($n=1.5$) | 10 |
| A-3 | EO付加トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート($n=2$) | |
| A-4 | EO付加トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート($n=6$) | |
| A-5 | PO付加トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート($n=1$) | |
| A-6 | PO付加トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート($n=2$) | |
| A-7 | EO付加グリセリントリ(メタ)アクリレート($n=2$) | |
| A-8 | PO付加グリセリントリ(メタ)アクリレート($n=2$) | |
| A-9 | EO付加ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート($n=2$) | |
| A-10 | PO付加ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート($n=2$) | |
| A-11 | EO付加ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート($n=2$) | |
| A-12 | PO付加ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート($n=2$) | 20 |
| A-13 | EO付加ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート($n=1.5$) | |
| A-14 | EO付加ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート($n=1$) | |
| A-15 | PO付加ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート($n=1.5$) | |
| A-16 | PO付加ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート($n=1$) | |
| A-17 | トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート | |

【0015】

これらのモノマー類は併用して用いられてもよい。

(A)としては、EO付加トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートが好ましい。また、上記具体例の中でも、A-1、A-2、A-10が特に好ましく用いられる。

【0016】

(B)で定義される、オキシド類を付加しない多官能アクリレート系モノマーとは、何も付加処理をしない普通の多官能モノマーを指し、特に高硬度の放射線硬化樹脂を作製するために当業界で一般的に知られた多官能アクリレート系モノマーを好ましく用いることができる。具体的には以下のモノマーがあげられるが、これによって限定されるものではない。

【0017】

- | | | |
|------|------------------------------|----|
| B-1 | トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート | |
| B-2 | トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、 | |
| B-3 | ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート | |
| B-4 | ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート | 40 |
| B-5 | ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート | |
| B-6 | ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート | |
| B-7 | ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート | |
| B-8 | ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート | |
| B-9 | ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート | |
| B-10 | グリセリントリ(メタ)アクリレート | |
| B-11 | 1, 2, 3-シクロヘキサンテトラ(メタ)アクリレート | |

【0018】

これらの化合物類は併用して用いられてもよい。

これらの具体例の中でも、B-3、B-7、B-8が好ましい。また、B-7とB-8と

の混合物を用いることも好ましい。

【0019】

前記(A)及び(B)の多官能アクリレート系モノマーの総含有量は、含有層(添加層)のバインダーポリマーの3~100質量%が好ましく、10~100質量%がより好ましく、30~100質量%が最も好ましい。また、前記多官能アクリレート系モノマーの(A)に対する(B)の好ましい混合比は、(A):(B)=5:95~95:5であり、より好ましくは(A):(B)=10:90~90:10、さらに好ましくは(A):(B)=20:80~80:20である。

また、ハードコート性を向上させるために、(A)、(B)の化合物は重合硬化後の弾性率が高い化合物であることが好ましい。

10

【0020】

本発明のハードコート層には必要により多官能アクリレート系モノマー類以外の化合物類を併用して含有してもよい。

【0021】

前記(A)、(B)の多官能アクリレート系化合物以外のバインダー構成物としては、飽和炭化水素鎖またはポリエーテル鎖を主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素鎖を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。

飽和炭化水素鎖を主鎖として有するバインダーポリマーとしては、エチレン性不飽和モノマーの重合体が好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有し、かつ架橋構造を有するバインダーポリマーとしては、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの(共)重合体が好ましい。

20

【0022】

本発明に用いてもよい前記(A)、(B)以外のエチレン性不飽和基を有する化合物としては、多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル(例、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ジクロロヘキサジアクリレート、)、ビニルベンゼンおよびその誘導体(例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン)、ビニルスルホン(例、ジビニルスルホン)、アクリルアミド(例、メチレンビスアクリルアミド)、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート、およびメタクリルアミドが挙げられる。上記化合物は2種以上併用してもよい。

30

【0023】

また、ハードコート層を高屈折率にするために、上記のモノマーの構造中に芳香族環や、フッ素以外のハロゲン原子、硫黄原子、リン原子、及び窒素原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含むことが好ましい。

この高屈折率モノマーの具体例としては、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等が挙げられる。これらのモノマーも2種以上併用してもよい。

【0024】

また、バインダーポリマーは架橋構造を有することが好ましい。二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりにまたはそれに加えて、架橋性官能基を有するモノマーを用いてポリマー中に架橋性官能基を導入し、この架橋性官能基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入することができる。

40

架橋性官能基の例としては、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基等が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシラン等のような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。すなわち、本発明において架橋性官能基は、すぐには反応性を示さず、分解した

50

結果反応性を示すものであってもよい。これら架橋性官能基を有するバインダーポリマーは塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

【0025】

これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーの重合は、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。従って、本発明に係る反射防止フィルムにおいては、少なくとも本発明の(A)、(B)の多官能アクリレート系モノマーを含むエチレン性不飽和基を有するモノマー、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤、マツト粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して反射防止フィルムを形成することが好ましい。

10

【0026】

光ラジカル重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラフェノールのベンゾイルベンゾエート、アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよびチオキサントン類等が挙げられる。特に、光開裂型の光ラジカル重合開始剤が好ましい。光開裂型の光ラジカル重合開始剤については、最新UV硬化技術(159頁、発行人：高薄一弘、発行所：(株)技術情報協会、1991年発行)に記載されている。

市販の光開裂型の光ラジカル重合開始剤としては、日本チバガイギー(株)製のイルガキユア(651、184、907)等が挙げられる。

光重合開始剤は、多官能モノマー100質量部に対して、0.1~15質量部の範囲で使用する

20

ことが好ましく、より好ましくは1~10質量部の範囲である。光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の具体例として、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンを挙げる

【0027】

なお、ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポキシ化合物の開環重合体が好ましい。多官能エポキシ化合物の開環重合は、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。従って、多官能エポキシ化合物、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤、マツト粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して反射防止フィルムを形成することができる。

30

【0028】

ハードコート層には、防眩性付与の目的で、後述の無機フィラー粒子より平均粒径が大きいマツト粒子を含有してもよい。また、マツト粒子の平均粒径は1~10 μ mであることが好ましく、1.5~7.0 μ mであることがより好ましい。

マツト粒子としては、例えば無機化合物の粒子または樹脂粒子等が挙げられる。上記マツト粒子の具体例としては、例えばシリカ粒子、TiO₂粒子、ZrO₂粒子等の無機化合物の粒子、架橋アクリル粒子、架橋スチレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子等の樹脂粒子が好ましく挙げられる。なかでも架橋アクリル粒子、架橋スチレン粒子が好ましい。

40

マツト粒子の形状は、真球あるいは不定形のいずれも使用できる。

また、異なる2種以上のマツト粒子を併用して用いてもよい。

上記マツト粒子は、形成されたハードコート層中のマツト粒子量が好ましくは10~1500mg/m²、より好ましくは100~1000mg/m²となるようにハードコート層に含有される。

また、特に好ましい態様は、マツト粒子として架橋メタクリル酸メチル粒子または架橋スチレン粒子を用い、ハードコート層の膜厚の2分の1よりも大きい粒径のマツト粒子が、該マツト粒子全体の30~100%を占める態様である。粒子粒径は目的により使い分けられ、特に単分散粒子の場合は2~3種類併用することも多い。なお、マツト粒子の粒度分布はコールターカウンター法により測定し、測定された分布を粒子数分布に換算する。

50

平均粒径はこの粒子数分布をもとにして算出する。

【0029】

ハードコート層には、層の屈折率を高めるために、上記のマット粒子に加えて少なくとも1種の、平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.06\mu\text{m}$ 以下の金属酸化物からなる無機フィラーが含有されることが好ましい。また、平均粒径の下限は、 $0.0001\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.001\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

ハードコート層に含まれる無機フィラーとしては、ジルコニウム、チタン、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモン、およびケイ素のうちより選ばれる少なくとも1つの酸化物からなる無機フィラーであることが好ましい。
また、高屈折率マット粒子を用いた防眩性ハードコート層では、マット粒子とマット粒子以外の部分との屈折率差を大きくするために、層の屈折率を低めに保つためにケイ素の酸化物からなる無機フィラーを用いることも好ましい。

【0030】

ハードコート層に用いられる無機フィラーの具体例としては、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、ITO、 SiO_2 等が挙げられる。 TiO_2 および ZrO_2 が高屈折率化の点で特に好ましい。該無機フィラーは表面をシランカップリング処理又はチタンカップリング処理されることも好ましく、フィラー表面にバインダー種と反応できる官能基を有する表面処理剤が好ましく用いられる。
これらの無機フィラーの添加量は、ハードコート層の全質量の $10\sim 90\%$ であることが好ましく、より好ましくは $20\sim 80\%$ であり、特に好ましくは $30\sim 75\%$ である。
なお、このようなフィラーは、粒径が光の波長よりも十分小さく散乱が生じないため、バインダーを構成するポリマーに該フィラーが分散した分散体は光学的に均一な物質として振舞う。

【0031】

本発明の防眩性ハードコート層のバインダー、すなわちポリマーおよび無機フィラーを主成分とする混合物の合計の屈折率は、 $1.48\sim 2.00$ であることが好ましく、より好ましくは $1.50\sim 1.80$ である。屈折率を前記範囲とするには、バインダーポリマー及び無機フィラーの種類及び量割合を適宜選択すればよい。
また、本発明のハードコート層の膜厚は $1\sim 10\mu\text{m}$ が好ましく、 $1.2\sim 6\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0032】

本発明のハードコート層は、特に塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等のない面状均一性を確保するために、フッ素系、シリコン系の何れかの界面活性剤、あるいはその両者を防眩性ハードコート層形成用の塗布組成物中に含有させて作製することが好ましい。特にフッ素系の界面活性剤は、より少ない添加量で、本発明の反射防止フィルムの塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状故障を改良する効果が現れるため、好ましく用いられる。
フッ素系の界面活性剤の好ましい例としては、スリーエム社製のフロラードFC-431等のパーフルオロアルキルスルホン酸アミド基含有ノニオン、大日本インキ社製のメガファックF-171、F-172、F-173、F-176PF等のパーフルオロアルキル基含有オリゴマー等が挙げられる。シリコン系の界面活性剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール等のオリゴマー等の各種の置換基で側鎖や主鎖の末端が変性されたポリジメチルシロキサン等が挙げられる。

【0033】

本発明の反射防止フィルムでは、図1のように、フィルム強度向上の目的で防眩性ではない、いわゆる平滑なハードコート層を設けることも好ましく、通常透明支持体と防眩層の間に塗設される。

平滑なハードコート層に用いる素材は防眩性付与のためのマット粒子を用いないこと以外、防眩性ハードコート層において挙げたものと同様であり、主としてバインダーポリマーと無機フィラーから形成される。

本発明の平滑なハードコート層では無機フィラーとしては強度および汎用性の点でシリカ、アルミナが好ましく、特にシリカが好ましい。また該無機フィラーは表面をシランカップリング処理されることが好ましく、フィラー表面にバインダー種と反応できる官能基を有する表面処理剤が好ましく用いられる。

これらの無機フィラーの添加量は、ハードコート層の全質量の10～90%であることが好ましく、より好ましくは20～80%であり、特に好ましくは30～75%である。平滑なハードコート層の膜厚は1～10 μm が好ましく、1.2～6 μm がより好ましい。

【0034】

(低屈折率層)

次に、本発明の低屈折率層について以下に説明する。

本発明の反射防止フィルムの低屈折率層の屈折率は、1.38～1.49であり、好ましくは1.38～1.44の範囲にある。

さらに、低屈折率層は下記式(1)を満たすことが低反射率化の点で好ましい。

【0035】

式(1) $m\lambda / 4 \times 0.7 < n_1 d_1 < m\lambda / 4 \times 1.3$

【0036】

式中、 m は正の奇数であり、 n_1 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_1 は低屈折率層の膜厚(nm)である。また、 λ は波長であり、500～550nmの範囲の値である。

なお、上記式(1)を満たすとは、上記波長の範囲において式(1)を満たす m (正の奇数、通常1である)が存在することを意味している。

【0037】

本発明の低屈折率層を形成する素材について以下に説明する。

本発明の低屈折率層には、低屈折率バインダー成分として、含フッ素ポリマーを含むことが好ましい。含フッ素ポリマーとしては動摩擦係数0.03～0.15、水に対する接触角90～120°の熱または電離放射線により架橋する含フッ素ポリマーが好ましい。

【0038】

低屈折率層に用いられる架橋性の含フッ素ポリマーとしてはパーフルオロアルキル基含有シラン化合物(例えば(ヘプタデカフルオロー1,1,2,2-テトラデシル)トリエトキシシラン)等の他、含フッ素モノマーと架橋性基付与のためのモノマーを構成単位とする含フッ素ポリマーが挙げられる。

含フッ素モノマー単位的具体例としては、例えばフルオロオレフィン類(例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロー2,2-ジメチルー1,3-ジオキソール等)、(メタ)アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類(例えばビスコート6FM(大阪有機化学製)やM-2020(ダイキン製)等)、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等である。

架橋性基付与のためのモノマーとしてはグリシジルメタクリレートのように分子内にあらかじめ架橋性官能基を有する(メタ)アクリレートモノマーの他、カルボキシル基やヒドロキシル基、アミノ基、スルホン酸基等を有する(メタ)アクリレートモノマー(例えば(メタ)アクリル酸、メチロール(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アリルアクリレート等)が挙げられる。後者は共重合の後、架橋構造を導入できることが特開平10-25388号公報および特開平10-147739号公報に開示されている。

【0039】

上記含フッ素ポリマーは、含フッ素モノマーのみを構成単位としてもよいが、含フッ素モノマーとフッ素原子を含有しないモノマーとの共重合体であってもよい。併用可能なモノマー単位には特に限定はなく、例えばオレフィン類(エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等)、アクリル酸エステル類(アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル)、メタクリル酸エステル類(メタクリル酸

メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等)、スチレン誘導体(スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等)、ビニルエーテル類(メチルビニルエーテル等)、ビニルエステル類(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等)、アクリルアミド類(N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等)、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

【0040】

また、含フッ素ポリマーには、防汚性を付与する目的でポリシロキサン構造が導入されていることが好ましい。ポリシロキサン構造の導入方法に制限はないが例えば特開平11-189621号、同11-228631号、特開2000-313709号に記載のごとくシリコンマクロアゾ開始剤を用いてポリシロキサンプロック共重合成成分を導入する方法、特開平2-251555号、同2-308806号に記載のごとくシリコンマクロマーを用いてポリシロキサングラフト共重合成成分を導入する方法が好ましい。これらのポリシロキサン成分は含フッ素ポリマー中の0.5~10質量%であることが好ましく、特に好ましくは1~5質量%である。

【0041】

防汚性付与に対しては上記以外にも反応性基含有ポリシロキサン(例えばKF-100T, X-22-169AS, KF-102, X-22-3701IE, X-22-164B, X-22-5002, X-22-173B, X-22-174D, X-22-167B, X-22-161AS(以上商品名、信越化学工業社製)、AK-5, AK-30, AK-32(以上商品名、東亜合成社製)、サイラプレーンFM0275, サイラプレーンFM0721(以上チッソ社製)等)を添加する手段も好ましい。この際これらのポリシロキサンは低屈折率層全固形分の0.5~10質量%の範囲で添加されることが好ましく、特に好ましくは1~5質量%である。

【0042】

また、本発明の低屈折率層には膜強度向上のための無機フィラーが好ましく用いられる。低屈折率層に用いられる無機フィラーとしては低屈折率のものが好ましく用いられ、好ましい無機フィラーは、シリカ、フッ化マグネシウムであり、特にシリカが好ましい。該無機フィラーの平均粒径は0.001~0.2 μ mであることが好ましく、0.001~0.05 μ mであることがより好ましい。フィラーの粒径はなるべく均一(単分散)であることが好ましい。

該無機フィラーの添加量は、低屈折率層の全質量の5~90質量%であることが好ましく、10~70質量%であると更に好ましく、10~50質量%が特に好ましい。

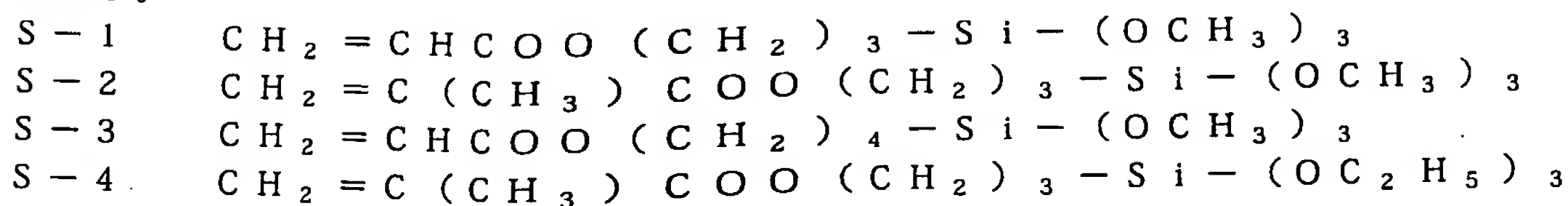
該無機フィラーは表面処理を施して用いることも好ましい。表面処理法としてはプラズマ放電処理やコロナ放電処理のような物理的表面処理とカップリング剤を使用する化学的表面処理があるが、カップリング剤の使用が好ましい。カップリング剤としては、オルガノアルコキシメタル化合物(例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤)が好ましく用いられる。該無機フィラーがシリカの場合はシランカップリング処理が特に有効である。

【0043】

(オルガノシラン化合物)

本発明のハードコート層と低屈折率層のうちの少なくとも1層には、オルガノシラン化合物の加水分解物/またはその部分縮合物、いわゆるゾル成分を含有することが耐擦傷性の点で好ましい。

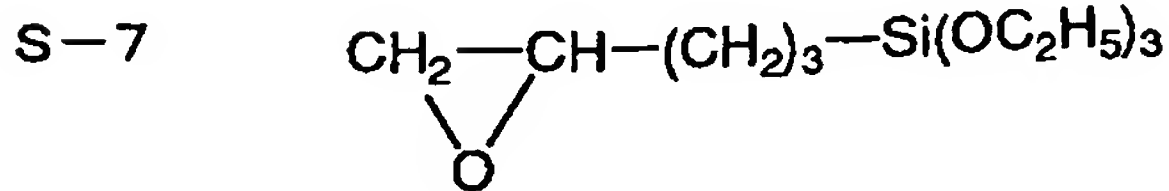
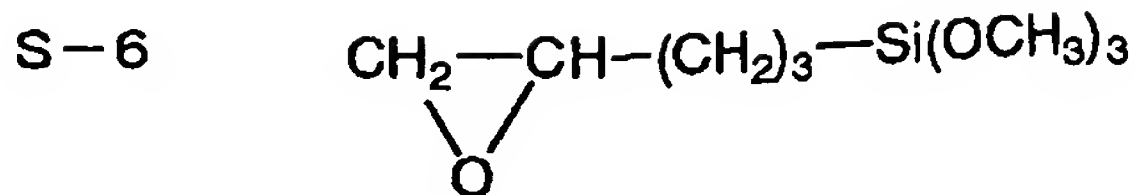
オルガノシラン化合物は特に限定されないが、例えば下記具体的化合物等が好ましく用いられる。





【0044】

【化1】



10

【0045】

オルガノシラン化合物の加水分解・縮合反応は、無溶媒でも、溶媒中でも行うことができ、成分を均一に混合するために有機溶媒を用いることが好ましく、例えばアルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類などが好適である。また、オルガノシランと触媒溶媒はオルガノシランと触媒を溶解させるものが好ましい。また、オルガノシランと触媒を溶解した有機溶液は塗布液あるいは塗布液の一部として用いることが工程上好ましく、含フッ素ポリマーなどのその他の素材と混合した場合に、溶解性あるいは分散性を損なわないものが好ましい。

20

【0046】

上記有機溶媒のうち、アルコール類としては、例えば1価アルコールまたは2価アルコールを挙げることができ、このうち1価アルコールとしては炭素数1～8の飽和脂肪族アルコールが好ましい。これらのアルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルなどを挙げることができる。

【0047】

また、芳香族炭化水素類の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを、エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサンなど、ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどを、エステル類の具体例としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、炭酸プロピレンなどを挙げることができる。これらの有機溶媒は、1種単独であるいは2種以上を混合して使用することもできる。

30

【0048】

オルガノシランの加水分解・縮合反応は、触媒の存在下で行われることが好ましい。触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸類、シュウ酸、酢酸、ギ酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の有機酸類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基類、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基類、トリイソプロポキシアルミニウム、テトラブトキシジルコニウム等の金属アルコキシド類等が挙げられるが、ゾル液の製造安定性やゾル液の保存安定性の点から、酸触媒（無機酸類、有機酸類）が好ましい。無機酸では塩酸、硫酸、有機酸では、水中での酸解離定数（pKa値（25℃））が4.5以下のものが好ましく、塩酸、硫酸、水中での酸解離定数が3.0以下の有機酸がより好ましく、塩酸、硫酸、水中での酸解離定数が2.5以下の有機酸が更に好ましく、水中での酸解離定数が2.5以下の有機酸が更に好ましく、メタンスルホン酸、シュウ酸、フタル酸、マロン酸が更に好ましく、シュウ酸が特に好ましい。

40

【0049】

加水分解・縮合反応は、通常、オルガノシランの加水分解性基1モルに対して0.3～2モル、好ましくは0.5～1モルの水を添加し、上記有機溶媒の存在下あるいは非存在下

50

に、そして好ましくは触媒の存在下に、25～100℃で、攪拌することにより行われる。

加水分解性基がアルコキシドで触媒が有機酸の場合には、有機酸のカルボキシル基やスルホ基がプロトンを供給するため、水の添加量を減らすことができ、オルガノシランのアルコキシド基1モルに対する水の添加量は、0～2モル、好ましくは0～1.5モル、より好ましくは、0～1モル、特に好ましくは、0～0.5モルである。アルコールを溶媒に用いた場合には、実質的に水を添加しない場合も好適である。

【0050】

触媒の使用量は、触媒が無機酸の場合には加水分解性基に対して0.01～10モル%、好ましくは0.1～5モル%であり、触媒が有機酸の場合には、水の添加量によって最適な使用量が異なるが、水を添加する場合には加水分解性基に対して0.01～10モル%、好ましくは0.1～5モル%であり、実質的に水を添加しない場合には、加水分解性基に対して1～500モル%、好ましくは10～200モル%であり、より好ましくは20～200モル%であり、更に好ましくは50～150モル%であり、特に好ましくは50～120モル%である。反応は25～100℃で攪拌することにより行われるがオルガノシランの反応性により適宜温度調節されることが好ましい。

【0051】

オルガノシランのゾルの適宜な含有量は、添加する層によって異なり、ハードコート層の場合はマット粒子を除いた固形分の0.05～3質量%が好ましく、0.1～2質量%がより好ましく、0.2～1.2質量%がさらに好ましい。また、低屈折率層の場合は含有層（添加層）の全固形分の0.1～50質量%が好ましく、0.5～20質量%がより好ましく、2～15質量%が特に好ましい。オルガノシランの含有量を前記範囲の下限以上とすることにより、本発明の効果がより得られやすくなる。また、オルガノシランの含有量を前記範囲の上限以下とすることにより、屈折率が増加しすぎることなく、膜の形状・面状が良好となる。

【0052】

本発明の各層には前記オルガノシラン化合物のゾル以外に、オルガノシラン化合物そのものも好ましく用いられる。具体的化合物は前記オルガノシラン化合物例に記載の化合物S-1～S-7等が好ましく用いられる。好ましい含有量は含有層のマット粒子を除いた固形分の3～20質量%であり、5～15質量%がより好ましい。

【0053】

（透明支持体）

本発明の反射防止フィルムの透明支持体としては、プラスチックフィルムを用いることが好ましい。プラスチックフィルムを形成するポリマーとしては、セルロースエステル（例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、代表的には富士写真フィルム社製TAC-TD80U、TD80UFなど）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート）、ポリスチレン、ポリオレフィン、ノルボルネン系樹脂（アトーン：商品名、JSR社製）、非晶質ポリオレフィン（ゼオネックス：商品名、日本ゼオン社製）、などが挙げられる。このうちトリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、が好ましく、特にトリアセチルセルロースが好ましい。

【0054】

トリアセチルセルロースは、単層または複数の層からなる。単層のトリアセチルセルロースは、特開平7-11055号公報等で開示されているドラム流延、あるいはバンド流延等により作製され、後者の複数の層からなるトリアセチルセルロースは、特開昭61-94725号公報、特公昭62-43846号公報等で開示されている、いわゆる共流延法により作製される。すなわち、原料フレークをハロゲン炭化水素類（ジクロロメタン等）、アルコール類（メタノール、エタノール、ブタノール等）、エステル類（蟻酸メチル、酢酸メチル等）、エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等）等の溶剤にて溶解し、これに必要に応じて可塑剤、紫外線吸収剤、劣化防止剤、滑り剤、

剥離促進剤等の各種の添加剤を加えた溶液（ドープと称する）を、水平式のエンドレスの金属ベルトまたは回転するドラムからなる支持体の上に、ドープ供給手段（ダイと称する）により流延する際、単層ならば単一のドープを単層流延し、複数の層ならば高濃度のセルロースエステルドープの両側に低濃度ドープを共流延し、支持体上である程度乾燥して剛性が付与されたフィルムを支持体から剥離し、次いで各種の搬送手段により乾燥部を通過させて溶剤を除去することからなる方法で作製される。

【0055】

上記のような、トリアセチルセルロースを溶解するための溶剤としては、ジクロロメタンが代表的である。しかし地球環境や作業環境の観点から、溶剤はジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないことが好ましい。「実質的に含まない」とは、有機溶剤中のハロゲン化炭化水素の割合が5質量%未満（好ましくは2質量%未満）であることを意味する。ジクロロメタン等を実質的に含まない溶剤を用いてトリアセチルセルロースのドープを調整する場合には、以下に述べる特殊な溶解法が必須となる。

【0056】

第一の溶解法は、冷却溶解法と称され、以下に説明する。まず室温近辺の温度（ $-10 \sim -40^{\circ}\text{C}$ ）で溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添加する。次に、混合物は $-100 \sim -10^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $-80 \sim -10^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-50 \sim -20^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $-50 \sim -30^{\circ}\text{C}$ ）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（ -75°C ）や冷却したジエチレングリコール溶液（ $-30 \sim -20^{\circ}\text{C}$ ）中で実施できる。このように冷却すると、トリアセチルセルロースと溶剤の混合物は固化する。さらに、これを $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ ）に加温すると、溶剤中にトリアセチルセルロースが流動する溶液となる。昇温は、室温中に放置するだけでもよいし、温浴中で加温してもよい。

【0057】

第二の方法は、高温溶解法と称され、以下に説明する。まず室温近辺の温度（ $-10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ ）で溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添加する。本発明のトリアセチルセルロース溶液は、各種溶剤を含有する混合溶剤中にトリアセチルセルロースを添加し予め膨潤させることが好ましい。本法において、トリアセチルセルロースの溶解濃度は30質量%以下が好ましいが、フィルム製膜時の乾燥効率の点から、なるべく高濃度であることが好ましい。次に有機溶剤混合液は、 $0.2 \text{ MPa} \sim 30 \text{ MPa}$ の加圧下で $0 \sim 240^{\circ}\text{C}$ に加熱される（好ましくは $80 \sim 220^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $100 \sim 190^{\circ}\text{C}$ ）。次にこれらの加熱溶液はそのままでは塗布できないため、使用された溶剤の最も低い沸点以下に冷却する必要がある。その場合、 $-10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ に冷却して常圧に戻すことが一般的である。冷却はトリアセチルセルロース溶液が内蔵されている高圧高温容器やラインを、室温に放置するだけでもよく、更に好ましくは冷却水などの冷媒を用いて該装置を冷却してもよい。ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないセルロースアセテートフィルムおよびその製造法については公開特報2001-1745号（発明協会）に記載されている。

【0058】

（無機フィラー）

前述したように、支持体上の各層に無機フィラーを添加することが膜強度向上の点において好ましい。各層に添加する無機フィラーはそれぞれ同じでも異なっても良く、各層の屈折率、膜強度、膜厚、塗布性などの必要性能に応じて、種類、添加量、は適宜調節されることが好ましい。本発明に使用する無機フィラー形状は特に制限されるものではなく、例えば、球状、板状、繊維状、棒状、不定形、中空等のいずれも好ましく用いられるが、球状が分散性の観点から好ましい。本発明における無機フィラーの使用法は特に制限されるものではないが、例えば、乾燥状態で使用することができるし、あるいは水もしくは有機溶媒に分散した状態で使用することもできる。

【0059】

本発明において、無機フィラーの凝集、沈降を抑制する目的で、分散安定化剤を併用することも好ましい。分散安定化剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体、ポリアミド、リン酸エステル、ポリエーテル、界面活性剤および、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、等を使用することができる。特にシランカップリング剤が硬化後の皮膜が強いため好ましい。分散安定化剤としてのシランカップリング剤の添加量は特に制限されるものではないが、例えば、無機フィラー100質量部に対して、1質量部以上の値とするのが好ましい。また、分散安定化剤の添加方法も特に制限されるものではないが、予め加水分解したものを添加することもできるし、あるいは、分散安定化剤であるシランカップリング剤と無機フィラーとを混合後、さらに加水分解および縮合する方法を採ることができるが、後者の方がより好ましい。

ハードコート層および低屈折率層に適する無機フィラーについてはそれぞれ既に述べたとおりである。

【0060】

(用途)

本発明の反射防止フィルムは、片面に粘着層を設ける等してディスプレイの最表面に配置したり、そのまま偏光板用保護フィルムとして使用することができる。この場合、十分に接着させるため、透明支持体上に含フッ素ポリマーを主体とする最外層を形成した後、鹼化処理を実施することが好ましい。鹼化処理は、公知の手法、例えば、アルカリ液の中に該フィルムを適切な時間浸漬して実施される。アルカリ液に浸漬した後は、該フィルムの中にアルカリ成分が残留しないように、水で十分に水洗したり、希薄な酸に浸漬してアルカリ成分を中和することが好ましい。

鹼化処理することにより、最外層を有する側とは反対側の透明支持体の表面が親水化される。

親水化された表面は、ポリビニルアルコールを主成分とする偏向膜との接着性を改良するのに特に有効である。また、親水化された表面は、空気中の塵埃が付着しにくくなるため、偏向膜と接着させる際に偏向膜と反射防止フィルムの間に塵埃が入りにくく、塵埃による点欠陥を防止するのに有効である。

鹼化処理は、最外層を有する側とは反対側の透明支持体の表面の水に対する接触角が40°以下になるように実施することが好ましい。更に好ましくは30°以下、特に好ましくは20°以下である。

【0061】

また、本発明の反射防止フィルムを液晶表示装置に用いる場合、片面に粘着層を設ける等してディスプレイの最表面に配置する。該透明支持体がトリアセチルセルロースの場合は偏光板の偏光層を保護する保護フィルムとしてもトリアセチルセルロースが用いられるため、本発明の反射防止フィルムをそのまま保護フィルムに用いることがコストの上では好ましい。

【0062】

(反射防止フィルムの製造方法)

上記反射防止フィルムの各層は、塗布後に連続して放射線照射または熱硬化を行うことによって形成された硬化膜からなる層であることが好ましい。

具体的には、本発明の反射防止フィルムは以下の方法で製造することができるが、この方法に制限されない。

まず、各層を形成するための成分を含有した塗布液が調製される。次に、防眩性ハードコート層を形成するための塗布液を、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法（米国特許2681294号明細書参照）等の方法により透明支持体上に塗布し、加熱・乾燥する。中でも、マイクログラビアコート法を用いることが特に好ましい。その後、光照射あるいは加熱して、ハードコート層を形成するためのモノマーを重合して硬化する。これによりハードコート層が形成される。

ここで、必要により、防眩性ハードコート層塗布の前に同様な方法で平滑なハードコート層塗布および硬化を行うことができる。

次に、同様にして低屈折率層を形成するための塗布液を防眩層上に塗布し、光照射あるいは加熱し低屈折率層が形成される。このようにして、本発明の反射防止フィルムが得られる。

【0063】

本発明で用いられるマイクログラビアコート法とは、直径が約10～100mm、好ましくは約20～50mmで全周にグラビアパターンが刻印されたグラビアロールを支持体の下方に、かつ支持体の搬送方向に対してグラビアロールを逆回転させると共に、該グラビアロールの表面からドクターブレードによって余剰の塗布液を掻き落として、定量の塗布液を前記支持体の上面が自由状態にある位置におけるその支持体の下面に塗布液を転写させて塗工することを特徴とするコート法である。ロール形態の透明支持体を連続的に巻き出し、該巻き出された支持体の一方の側に、少なくともハードコート層乃至低屈折率層の内の少なくとも一層をマイクログラビアコート法によって塗工することが好ましい。

10

【0064】

マイクログラビアコート法による塗工条件としては、グラビアロールに刻印されたグラビアパターンの線数は50～800本/インチが好ましく、100～300本/インチがより好ましく、グラビアパターンの深度は1～600 μ mが好ましく、5～200 μ mがより好ましく、グラビアロールの回転数は3～800rpmであることが好ましく、5～200rpmであることがより好ましく、支持体の搬送速度は0.5～100m/分であることが好ましく、1～50m/分がより好ましい。

20

このようにして形成された本発明の反射防止フィルムは、ヘイズ値が3～55%、好ましくは4～45%の範囲にあり、そして450nmから650nmの平均反射率が2.4%以下、好ましくは2.2%以下である。

本発明の反射防止フィルムが上記範囲のヘイズ値及び平均反射率であることにより、透過画像の劣化を伴わずに良好な防眩性および反射防止性が得られる。

【0065】

《偏光板》

偏光板は、主に、偏向膜と該偏光膜を両面から挟む2枚の保護フィルムとから構成される。本発明の反射防止フィルムは、偏光膜を両面から挟む2枚の保護フィルムのうち少なくとも1枚として用いることが好ましい。本発明の反射防止フィルムが保護フィルムを兼ねることで、偏光板の製造コストを低減できる。また、本発明の反射防止フィルムを最表層に使用することにより、外光の映り込み等が防止され、耐傷性、防汚性等も優れた偏光板とすることができる。

30

【0066】

偏光膜としては公知の偏光膜や、偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもない長尺の偏光膜から切り出された偏光膜を用いることができる。偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもない長尺の偏光膜は、特開2002-86554号公報に記載の方法により作製することができる。

【0067】

《ディスプレイ装置》

本発明の反射防止フィルムは、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極管表示装置(CRT)のような画像表示装置に適用することができる。本発明の反射防止フィルムは透明支持体を有しているので、透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着して用いられる。

40

【0068】

本発明の反射防止フィルムは、偏光膜の表面保護フィルムの片側として用いた場合、ツイステッドネマチック(TN)、スーパーツイステッドネマチック(STN)、バーティカルアライメント(VA)、インプレインスイッチング(IPS)、オブティカリーコンペンセイテッドベンドセル(OCB)、エレクトリカリーコントロールドバイリフリンジ

50

エンス (ECB) 等のモードの透過型、反射型、または半透過型の液晶表示装置に好ましく用いることができる。

【0069】

VAモードの液晶セルには、(1) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル (特開平2-176625号公報記載) に加えて、(2) 視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した(MVAモードの) 液晶セル (SID97、Digest of Tech. Papers (予稿集) 28 (1997) 845記載)、(3) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード (n-ASMモード) の液晶セル (日本液晶討論会の予稿集58~59 (1998) 記載) および(4) SURVIVALモードの液晶セル (LCDインターナショナル98で発表) が含まれる。

【0070】

OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に (対称的に) 配向させるベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置であり、米国特許4583825号、同5410422号の各明細書に開示されている。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB (Optically Compensated Bend) 液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。

【0071】

ECBモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向しており、カラーTFT液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。例えば「EL、PDP、LCDディスプレイ」東レサーチセンター発行 (2001) などに記載されている。

【0072】

特にTNモードやIPSモードの液晶表示装置に対しては、特開2001-100043号公報等に記載されているように、視野角拡大効果を有する光学補償フィルムを偏光膜の表裏2枚の保護フィルムの内の本発明の反射防止フィルムとは反対側の面に用いることにより、1枚の偏光板の厚みで反射防止効果と視野角拡大効果を有する偏光板を得ることができ、特に好ましい。

【0073】

【実施例】

本発明を詳細に説明するために、以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0074】

(オルガノシランのゾル組成物 a の調製)

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン161部、シュウ酸123部、エタノール415部を加え、混合したのち、70℃で5時間反応させた後、室温まで冷却しオルガノシランのゾル組成物 a を得た。

【0075】

(平滑ハードコート層用塗布液 A の調製)

市販シリカ含有UV硬化型ハードコート液 (デソライト Z7526、JSR社製、固形分濃度72%、シリカ含率38%、平均粒径約20nm) 347gをメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50%の混合溶媒403gで希釈した。

【0076】

(防眩性ハードコート層用塗布液 A の調製)

EO付加トリメチロールプロパントリアクリレート (大阪有機化学工業製ビスコート #360) 84g、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA、日本化薬 (株) 製) 17gと市販シリカ含有UV

硬化型ハードコート液（デソライト Z 7 5 2 6 の溶剤組成変更品、J S R 社製、固形分濃度約 7 2 %、固形分中 S i O₂ 含率約 3 8 %、重合性モノマー、重合開始剤含有）1 6 3 g にメチルイソブチルケトン 1 9 . 2 g、メチルエチルケトン 2 7 . 1 g を加えた。更に、重合開始剤イルガキュア 1 8 4（チバファインケミカルズ（株）製）を 5 . 8 g 添加し、混合攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は 1 . 5 1 であった。さらに、この溶液に平均粒径 3 . 5 μm の分級強化架橋ポリスチレン粒子（商品名：S X S - 3 5 0 H、綜研化学（株）製）の 3 0 % メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて 1 0 0 0 0 r p m で 3 0 分分散した分散液を 5 2 . 2 g 加え、次いで、平均粒径 5 μm の分級強化架橋ポリスチレン粒子（商品名：S X S - 5 0 0 H、綜研化学（株）製）の 3 0 % メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて 1 0 0 0 0 r p m で 2 0 分分散した分散液を 5 7 . 1 g 加えた。最後に、オルガノシランのゾル組成物 a を 6 . 6 g を加え、完成液とした。
上記混合液を孔径 3 0 μm のポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液 A を調製した。

【0077】

（防眩性ハードコート層用塗布液 B の調製）

E O 付加トリメチロールプロパントリアクリレート（大阪有機化学工業製ビスコート # 3 6 0）1 2 2 g、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（D P H A、日本化薬（株）製）7 3 . 2 g、光重合開始剤イルガキュア 1 8 4（チバファインケミカルズ（株）製）1 0 . 6 g、をメチルイソブチルケトン 7 9 . 3 g、メチルエチルケトン 3 1 . 6 g で希釈した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は 1 . 5 3 であった。
さらにこの溶液に平均粒径 3 . 5 μm の架橋ポリスチレン粒子（商品名：S X S - 3 5 0 H、綜研化学（株）製）の 3 0 % メチルイソブチルケトン分散液 4 8 . 0 g（ポリトロン分散機 1 0 0 0 0 r p m で 3 0 分分散）と、平均粒径 5 μm の架橋ポリスチレン粒子（商品名：S X S - 5 0 0 H、綜研化学（株）製）の 3 0 % メチルイソブチルケトン分散液 6 3 . 0 g（ポリトロン分散機 1 0 0 0 0 r p m で 2 0 分分散）を添加した。最後にオルガノシランのゾル組成物 a を 5 . 9 g 添加した後、ディスパーにて 2 0 分攪拌し、孔径 3 0 μm のポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液 B を調製した。

【0078】

（防眩性ハードコート層用塗布液 C の調製）

E O 付加トリメチロールプロパントリアクリレート（大阪有機化学工業製ビスコート # 3 6 0）8 0 g、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（D P H A、日本化薬（株）製）2 1 g と市販ジルコニア含有 UV 硬化型ハードコート液（デソライト Z 7 4 0 4、J S R 社製、固形分濃度 6 1 %、固形分中ジルコニア含率 6 8 %、平均粒径約 2 0 n m、重合性モノマー、重合開始剤含有）3 2 7 g、にメチルイソブチルケトン 1 6 . 0 g、メチルエチルケトン 1 9 . 8 g を加え、混合攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は 1 . 7 0 であった。
さらにこの溶液に平均粒径 3 μm の分級強化架橋ポリメタアクリル酸メチル粒子（商品名：M X S - 3 0 0、綜研化学（株）製）の 3 0 % メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて 1 0 0 0 0 r p m で 3 0 分分散した分散液を 3 0 . 4 g 加え、次いで、平均粒径 5 μm の分級強化架橋ポリメタアクリル酸メチル粒子（商品名：M X S - 5 0 0、綜研化学（株）製）の 3 0 % メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて 1 0 0 0 0 r p m で 2 0 分分散した分散液を 4 8 . 5 g 加えた。最後に、オルガノシランのゾル組成物 a を 9 . 8 g 添加した後、ディスパーにて 2 0 分攪拌し、孔径 3 0 μm のポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液 C を調製した。

【0079】

（防眩性ハードコート層用塗布液 D の調製）

前記防眩性ハードコート層用塗布液Cのビスコート#360(大阪有機化学工業製)をアロニックスM-350(東亜合成(株)製)(EO付加トリメチロールプロパントリアクリレート、 $n \approx 1$)に変更した以外は塗布液Cと全く同様にして防眩性ハードコート層用塗布液Dを調製した

【0080】

(防眩性ハードコート層用塗布液Eの調製)

前記防眩性ハードコート層用塗布液Cのビスコート#360(大阪有機化学工業製)をEO付加トリメチロールプロパントリアクリレート、 $n \approx 6$ に変更した以外は塗布液Cと全く同様にして防眩性ハードコート層用塗布液Eを調製した。

【0081】

(防眩性ハードコート層用塗布液Fの調製)

前記防眩性ハードコート層用塗布液Cのビスコート#360(大阪有機化学工業製)をアロニックスM-320(東亜合成(株)製)(PO付加トリメチロールプロパントリアクリレート、 $n \approx 2$)に変更した以外は塗布液Cと全く同様にして防眩性ハードコート層用塗布液Fを調製した。

【0082】

(防眩性ハードコート層用塗布液Gの調製)

前記防眩性ハードコート層用塗布液Cのビスコート#360(大阪有機化学工業製)をEO付加ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、 $n = 2$)に変更した以外は塗布液Cと全く同様にして防眩性ハードコート層用塗布液Gを調製した。

【0083】

(防眩性ハードコート層用塗布液Hの調製)

EO付加トリメチロールプロパントリアクリレート(大阪有機化学工業製ビスコート#360)127gに、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)76.4gを加え、さらに重合開始剤イルガキュア184(チバファインケミカルズ(株))を10.8g添加し、混合攪拌した。これにメチルイソブチルケトン60.0g、メチルエチルケトン33.0gを加え、攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.53であった。

さらにこの溶液に平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の分級強化架橋ポリメタアクリル酸メチル粒子(商品名:MXS-500、綜研化学(株)製)の30%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで20分分散した分散液を102g加え、次いで、平均粒径 $2.5 \mu\text{m}$ のシリカ粒子(商品名:シーホスターKE-P250、日本触媒(株)製)の30%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで30分分散した分散液を95g加えた。最後に、オルガノシランのゾル組成物aを6.1g添加した後、ディスパーにて20分攪拌し、孔径 $30 \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液Hを調製した。

【0084】

(防眩性ハードコート層用塗布液Iの調製)

EO付加トリメチロールプロパントリアクリレート(大阪有機化学工業製ビスコート#360)66.5g、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)18.5g、市販ジルコニア含有UV硬化型ハードコート液(デソライトZ7404、JSR社製、固形分濃度61%、固形分中ジルコニア含率68%、平均粒径約20nm)260gをメチルイソブチルケトン56gメチルエチルケトン18gで希釈した。さらにシランカップリング剤KBM-5103(信越化学(株)製)28gを加えて混合した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.61であった。

さらにこの溶液に平均粒径 $3 \mu\text{m}$ の分級強化架橋ポリメタアクリル酸メチル粒子(商品名:MXS-300、綜研化学(株)製)の30%メチルイソブチルケトン分散液42g(高速ディスパーにて10000rpmで30分攪拌、分散した液)、次いで平均粒径1.

10

20

30

40

50

5 μm のシリカ粒子（商品名：シーホスター K E - P 1 5 0、日本触媒（株）製）の 3 0 % メチルイソブチルケトン分散液 1 1 1 g（高速ディスパーにて 1 0 0 0 0 r p m で 4 0 分攪拌、分散した液）を加え、ディスパーで 2 0 分攪拌したあと孔径 3 0 μm のポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液 i を調製した。

【0085】

（防眩性ハードコート層用塗布液 J の調製）

E O 付加トリメチロールプロパントリアクリレート（大阪有機化学工業製ビスコート # 3 6 0）8 0 g、トリメチロールプロパントリアクリレート（大阪有機化学工業製ビスコート # 2 9 5）2 1 g と市販ジルコニア含有 UV 硬化型ハードコート液（デソライト Z 7 4 0 4、J S R 社製、固形分濃度 6 1 %、固形分中ジルコニア含率 6 8 %、平均粒径約 2 0 10 n m、重合性モノマー、重合開始剤含有）3 2 7 g、にメチルイソブチルケトン 1 6 . 0 g、メチルエチルケトン 1 9 . 8 g を加え、混合攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は 1 . 7 0 であった。

さらにこの溶液に平均粒径 3 μm の分級強化架橋ポリメタアクリル酸メチル粒子（商品名：M X S - 3 0 0、綜研化学（株）製）の 3 0 % メチルイソブチルケトン分散液をポルトロン分散機にて 1 0 0 0 0 r p m で 3 0 分分散した分散液を 3 0 . 4 g 加え、次いで、平均粒径 5 μm の分級強化架橋ポリメタアクリル酸メチル粒子（商品名：M X S - 5 0 0、綜研化学（株）製）の 3 0 % メチルイソブチルケトン分散液をポルトロン分散機にて 1 0 0 0 0 r p m で 2 0 分分散した分散液を 4 8 . 5 g 加えた。最後に、オルガノシランのゾ 20 ル組成物 a を 9 . 8 g 添加した後、ディスパーにて 2 0 分攪拌し、孔径 3 0 μm のポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液 J を調製した。

【0086】

（防眩性ハードコート層用塗布液イの調製）

防眩性ハードコート層用塗布液 A の E O 付加トリメチロールプロパントリアクリレート（大阪有機化学工業製ビスコート # 3 6 0）をゼロにして、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（D P H A、日本化薬（株）製）を 1 0 1 g に増量した以外は防眩性ハードコート層用塗布液 A と同じにして比較用の防眩性ハードコート層塗布液イを調製した。

【0087】

（防眩性ハードコート層用塗布液ロの調製）

防眩層用塗布液 B の E O 付加トリメチロールプロパントリアクリレート（大阪有機化学工業製ビスコート # 3 6 0）をゼロにして、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（D P H A、日本化薬（株）製）を 1 9 5 . 2 g に増量した以外は防眩性ハードコート層用塗布液 B と同じにして比較用の防眩性ハードコート層塗布液ロを調製した。

【0088】

（防眩性ハードコート層用塗布液ハの調製）

防眩層用塗布液 C の E O 付加トリメチロールプロパントリアクリレート（大阪有機化学工業製ビスコート # 3 6 0）をゼロにして、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（D P H A、日本化薬（株）製）を 1 0 1 g に増量した以外は防眩性ハードコート層用塗布液 C と同じにして比較用の防眩性ハードコート層塗布液ハを調製した。

【0089】

（防眩性ハードコート層用塗布液ニの調製）

防眩性ハードコート層用塗布液 H の E O 付加トリメチロールプロパントリアクリレート（大阪有機化学工業製ビスコート # 3 6 0）をゼロにして、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（D P H A、日本化薬（株）製）を 2 0 3 . 4 g に増量した以外は防眩性ハードコート層用塗布液 H と同じにして比較用の防眩性ハードコート層塗布液ニを調製した。

【0090】

30

40

50

(防眩性ハードコート性層用塗布液ホの調製)

防眩性ハードコート層用塗布液 i の E O 付加トリメチロールプロパントリアクリレート (大阪有機化学工業製ビスコート # 360) をゼロにして、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA、日本化薬 (株) 製) を 85 g に増量した以外は防眩層用塗布液 i と同じにして比較用の防眩性ハードコート層用塗布液ホを調製した。

【0091】

(防眩性ハードコート層用塗布液への調製)

防眩層用塗布液 J の E O 付加トリメチロールプロパントリアクリレート (大阪有機化学工業製ビスコート # 360) をゼロにして、トリメチロールプロパントリアクリレート (大阪有機化学工業製ビスコート # 295) を 101 g に増量した以外は防眩性ハードコート層用塗布液 J と同じにして比較用の防眩性ハードコート層用塗布液へを調製した。

【0092】

(低屈折率層用塗布液 1 の調製)

屈折率 1.42 の熱架橋性含フッ素ポリマー (JN-7228、固形分濃度 6%、JSR (株) 製) 150 g にシリカゾル (MEK-ST、平均粒径 15 nm、固形分濃度 30%、日産化学社製) 14 g、オルガノシランのゾル組成物 a 4.0 g およびメチルエチルケトン 30 g、シクロヘキサノン 6.0 g を添加、攪拌の後、孔径 1 μ m のポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液 1 を調製した。

【0093】

(低屈折率層用塗布液 2 の調製)

屈折率 1.42 の熱架橋性含フッ素ポリマー (JN-7228、固形分濃度 6%、JSR (株) 製) 150 g にシリカゾル (MEK-ST の粒径ちがい品、平均粒径 45 nm、固形分濃度 30%、日産化学社製) 14 g、オルガノシランのゾル組成物 a 4.0 g およびメチルエチルケトン 30 g、シクロヘキサノン 6.0 g を添加、攪拌の後、孔径 1 μ m のポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液 2 を調製した。

【0094】

[実施例 1]

平滑ハードコート層ア、防眩性ハードコート層 A ~ J、イ ~ ヘ、低屈折率層 1、2 をそれぞれを以下のようにして塗布した。積層の組み合わせは表 1 に記載のとおりに行った。

(1) 平滑ハードコート層の塗設

厚さ 80 μ m のトリアセチルセルロースフィルム (TAC-TD80U、富士写真フィルム (株) 製) をロール形態で巻き出して、上記の平滑ハードコート層用塗布液を線数 180 本/インチ、深度 40 μ m のグラビアパターンを有する直径 50 mm のマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数 30 rpm、搬送速度 10 m/分の条件で塗布し、120 $^{\circ}$ C、2 分で乾燥の後、酸素濃度 0.1% 以下の窒素ページ下で 160 W/cm の空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度 400 mW/cm²、照射量 300 mJ/cm² の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ 2.5 μ m の平滑ハードコート層を形成し、巻き取った。

【0095】

(2) 防眩性ハードコート層の塗設

厚さ 80 μ m のトリアセチルセルロースフィルム (TAC-TD80U、富士写真フィルム (株) 製) をロール形態で巻き出すか、または、前記平滑ハードコート層を塗設したトリアセチルセルロースフィルムを再び巻き出して、上記の防眩性ハードコート層用塗布液を線数 180 ~ 140 本/インチ、深度 40 μ m のグラビアパターンを有する直径 50 mm のマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数 30 rpm、搬送速度 5 m/分の条件で塗布し、120 $^{\circ}$ C で 4 分乾燥の後、窒素ページ下で 160 W/cm の空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度 400 mW/cm²、照射量 300 mJ/cm² の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ 2.5 μ m ~ 4.5 μ m の防眩性ハードコート層を形成し、巻き取った。

【0096】

(3) 低屈折率層の塗設

上記平滑ハードコート層と防眩性ハードコート層、または防眩性ハードコート層を塗設したトリアセチルセルロースフィルムを再び巻き出して、上記低屈折率層用塗布液を線数180本/インチ、深度40μmのグラビアパターンを有する直径50mmのマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数30rpm、搬送速度10m/分の条件で塗布し、80℃で2分乾燥の後、さらに窒素パージ下で240W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射し、140℃で10分間熱架橋し、厚さ0.096μmの低屈折率層を形成し、巻き取った。

10

【0097】

【表1】

試料番号	平滑ハードコート層 塗布液	防眩性ハードコート層 塗布液	低屈折率層塗布液
101（本発明）	ア	A	1
102（本発明）	ア	C	1
103（本発明）	なし	A	1
104（本発明）	なし	B	1
105（本発明）	なし	C	1
106（本発明）	なし	D	1
107（本発明）	なし	E	1
108（本発明）	なし	F	1
109（本発明）	なし	G	1
110（本発明）	なし	H	1
111（本発明）	なし	i	1
112（本発明）	なし	J	1
113（比較例）	なし	イ	1
114（比較例）	なし	ロ	1
115（比較例）	なし	ハ	1
116（比較例）	なし	ニ	1
117（比較例）	なし	ホ	1
118（比較例）	なし	ヘ	1
119（本発明）	なし	A	2
120（本発明）	なし	B	2
121（本発明）	なし	C	2
122（本発明）	なし	H	2
123（本発明）	なし	i	2

20

30

40

【0098】

(反射防止膜の評価)

得られたフィルムについて、以下の項目の評価を行った。

(1) 平均反射率

50

分光光度計（日本分光（株）製）を用いて、380～780nmの波長領域において、入射角5°における分光反射率を測定した。結果には450～650nmの平均反射率を用いた。

（２）ヘイズ

得られたフィルムのヘイズをヘイズメーターMODEL 1001DP（日本電色工業（株）製）を用いて測定した。

（３）鉛筆硬度評価

耐傷性の指標としてJIS K 5400に記載の鉛筆硬度評価を行った。反射防止膜を温度25℃、湿度60%RHで2時間調湿した後、JIS S 6006に規定する3Hの試験用鉛筆を用いて、1kgの荷重にて

- | | | |
|------------------------|-----|----|
| n = 5の評価において傷が全く認められない | : ○ | 10 |
| n = 5の評価において傷が1または2つ | : △ | |
| n = 5の評価において傷が3つ以上 | : × | |

（４）接触角、指紋付着性評価

表面の耐汚染性の指標として、光学材料を温度25℃、湿度60%RHで2時間調湿した後、水に対する接触角を測定した。またこのサンプル表面に指紋を付着させてから、それをクリーニングクロスで拭き取ったときの状態を観察して、以下のように指紋付着性を評価した。

- | | | |
|---------------|-----|----|
| 指紋が完全に拭き取れる | : ○ | |
| 指紋がやや見える | : △ | 20 |
| 指紋がほとんど拭き取れない | : × | |

【0099】

（５）動摩擦係数測定

表面滑り性の指標として動摩擦係数にて評価した。動摩擦係数は試料を25℃、相対湿度60%で2時間調湿した後、HEIDON-14動摩擦測定機により5mmφステンレス鋼球、荷重100g、速度60cm/minにて測定した値を用いた。

（６）防眩性評価

作製した反射防止フィルムにルーバーなしのむき出し蛍光灯（8000cd/m²）を映し、その反射像のボケの程度を以下の基準で評価した。

- | | | |
|---------------------|-----|----|
| 蛍光灯の輪郭が全くわからない | : ◎ | 30 |
| 蛍光灯の輪郭がわずかにわかる | : ○ | |
| 蛍光灯はぼけているが、輪郭は識別できる | : △ | |
| 蛍光灯がほとんどぼけない | : × | |

（７）ギラツキ評価

作成した反射防止フィルムにルーバーありの蛍光灯拡散光を映し、表面のギラツキを以下の基準で評価した。

- | | | |
|--------------------|-----|--|
| ほとんどギラツキが見られない | : ○ | |
| わずかにギラツキがある | : △ | |
| 目で識別できるサイズのギラツキがある | : × | |

【0100】

（８）スチールウール耐擦傷性評価

ラビングテスターを用いて、以下の条件でこすりテストをおこなった。

試料調湿条件：25℃、60%RH、2時間以上。

こすり材：試料と接触するテスターのこすり先端部（1cm×1cm）にスチールウール（日本スチールウール製、グレードNo. 0000）を巻いて、動かないようバンド固定した。

移動距離（片道）：13cm。

こすり速度：13cm/秒。

荷重：200g/cm²。

先端部接触面積：1cm×1cm。

こすり回数：10往復。

こすり終えた試料の裏側に油性黒インキを塗り、反射光で目視観察して、こすり部分の傷を、以下の基準で評価した。

非常に注意深く見ても、全く傷が見えない	: ◎
非常に注意深く見ると僅かに弱い傷が見える	: ○
弱い傷が見える	: ○△
中程度の傷が見える	: △
一目見ただけで強い傷が見える	: ×

【0101】

(9) 水綿棒こすり耐性評価

ラビングテストのこすり先端部に綿棒を固定し、平滑皿中で試料の上下をクリップで固定し、室温25℃で、試料と綿棒を25℃の水に浸し、綿棒に300gの荷重をかけて、こすり回数を変えてこすりテストを行った。こすり条件は以下のとおり。

こすり距離（片道）：1cm。

こすり速度：約2往復/秒。

こすり終えた試料を観察して、膜剥がれが起こった回数で、こすり耐性を以下のように評価した。

0～10往復で膜剥がれ	: ×
10～30往復で膜剥がれ	: △×
30～50往復で膜剥がれ	: △
50～100往復で膜剥がれ	: ○△
100～150往復で膜剥がれ	: ○
150往復でも膜剥がれなし	: ◎

(10) 中心線平均粗さ（Ra）評価

作製した防眩性反射防止フィルムについて、小坂研究所（株）製の表面粗さ計AY22を用いて、中心線平均粗さ（Ra）の値を測定した。この中心線平均粗さ（Ra）の値は、高精細性モニターに対応する防眩性反射防止フィルムを開発する際の重要な指標となることがわかった。数値が小さいほど、高精細性対応であるといえる。

【0102】

(11) モヤ面状評価

作製した防眩性反射防止フィルムを18×30cmに切取り、裏側（低屈折率層と反対の面）を黒マジックインキで塗りつぶした試料について、低屈折率層側を蛍光灯で面状観察し、モヤ面状を以下の基準で評価した。

全面にわたって反射光が均質で、モヤが出ていない	: ○
所々に弱くモヤ（斑）状の反射光ムラが見える	: △
全面にモヤ状の反射光ムラが見える	: ×

【0103】

評価結果について記述する。前記試料中の本発明の試料において、指紋付着性は○で、防眩性は○～△の範囲に入っており、ギラツキは○であり、接触角は100～103°の範囲に入っていた。動摩擦係数は0.07～0.1の範囲に入っており、好ましいものであった。反射防止性能と鉛筆硬度も防眩性反射防止フィルムに必要とされる性能レベルを越えていた。

その他の評価結果について表2に示す。

本発明の試料101～112、119～123は、比較例試料113～118に比べて、スチールウール耐擦傷性が優れていることが分かる。これらの結果は、モノマー成分として（B）のオキシド類を付加しない多官能アクリレート系化合物のみを使用する従来の構成に対して、（A）のEOもしくはPOを付加した多官能アクリレート系化合物を（B）モノマーと併用する本発明の構成の効果によることが明らかである。

次いで本発明試料105と、比較試料115のモヤ面状評価をおこなった結果、試料115は弱いモヤ状の反射光ムラが見られたが、105はモヤ状の反射光ムラがなく、綺麗な

10

20

30

40

50

面状であった。
【0104】
【表2】

試料番号	平均反射率 (%)	ヘイズ (%)	鉛筆硬度	スチール 耐擦傷性	水綿棒 こすり	Ra (μm)
101 (本発明)	2.1	43	○	○	○	0.13
102 (本発明)	2.1	48	○	○	○	0.13
103 (本発明)	2.2	42	○	○	○	0.14
104 (本発明)	2.2	41	△	○	○	0.13
105 (本発明)	2.1	49	○	○	○	0.14
106 (本発明)	2.2	48	○	○	○	0.13
107 (本発明)	2.1	47	△	◎	○	0.13
108 (本発明)	2.1	48	○	○	○	0.13
109 (本発明)	2.2	48	○	○	○	0.13
110 (本発明)	2.3	23	△	○	○	0.12
111 (本発明)	2.1	53	○	○	○	0.11
112 (本発明)	2.2	43	△	○	○	0.13
113 (比較例)	2.2	43	○	△	○	0.13
114 (比較例)	2.1	42	△	△	○	0.13
115 (比較例)	2.2	49	○	△	○	0.13
116 (比較例)	2.3	24	△	△	○	0.13
117 (比較例)	2.1	53	○	×	○	0.11
118 (比較例)	2.2	44	△	△	○	0.13
119 (本発明)	2.2	42	△	◎	○	0.14
120 (本発明)	2.3	50	○	○	○	0.14
121 (本発明)	2.2	24	△	◎	○	0.14
122 (本発明)	2.3	43	○	◎	○	0.14
123 (本発明)	2.2	54	○	○	○	0.12

【0105】
次に、本発明の試料101～112、119～123のフィルムを用いて防眩性反射防止
偏光板を作製した。この偏光板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作
製したところ、外光の映り込みがないために優れたコントラストが得られ、防眩性により
反射像が目立たず優れた視認性を有していた。
さらに同様にして、上記本発明の試料を偏光子、透明支持体およびディスコティック液晶
の配向を固定した光学異方層から構成される光学補償フィルム、並びに光散乱層からなる
偏光板と組み合わせて液晶表示装置を作製して視認性を評価したところ、外光の映り込み
がなく、優れたコントラストが得られ、防眩性により反射像が目立たず優れた性能を有し
ていた。

【0106】
(反射防止フィルムの鹼化処理)

前記、実施例 1 の試料 101~123 について、以下の処理を行った。

1. 5 N の水酸化ナトリウム水溶液を調製し、50℃に保温した。0.01 N の希硫酸水溶液を調製した。

作製した反射防止フィルムを前記の水酸化ナトリウム水溶液に 2 分間浸漬した後、水に浸漬し水酸化ナトリウム水溶液を十分に洗い流した。次いで、前記の希硫酸水溶液に 1 分間浸漬した後、水に浸漬し希硫酸水溶液を十分に洗い流した。さらに反射防止フィルムを 100℃で十分に乾燥させた。

このようにして作製した鹼化処理済み反射防止フィルムについて以下の評価をおこなった。

【0107】

10

(12) 鹼化処理による膜の剥がれの評価

100 枚の反射防止フィルムを鹼化処理し、鹼化処理前と鹼化処理後における膜の剥がれの有無を目視で観察し、下記の 3 段階評価を行った。

100 枚全てにおいて剥がれが全く認められなかったもの : ○

剥がれが認められたものが 5 枚以内のもの : △

剥がれが認められたものが 5 枚をこえたもの : ×

(13) 基盤目密着性の評価

偏光板用保護フィルムを温度 25℃、相対湿度 60% の条件で 2 時間調湿した。偏光板用保護フィルムの最外層を有する側の表面において、カッターナイフで基盤目状に縦 11 本、横 11 本の切り込みを入れ、日東電工 (株) 製のポリエステル粘着テープ (NO. 31 B) を貼りつけて良く接着させたあと瞬時に剥がす密着試験を同じ場所で繰り返し 3 回行った。膜の剥がれの有無を目視で観察し、下記の 3 段階評価を行った。

20

100 桁において剥がれが全く認められなかったもの : ○

剥がれが認められたものが 2 桁以内のもの : △

剥がれが認められたものが 2 桁をこえたもの : ×

【0108】

密着性評価評価をおこなった本発明の実施例 1 のいずれの試料においても、鹼化処理による膜の剥がれ、および基盤目密着の剥がれは、観察されなかった。

また、本発明の試料について、ハードコート層および低屈折率層とは支持体を挟んだ反対側面の水に対する接触角を測定したところ、いずれの試料においても 40° から 30° の範囲に入っていた。

30

【0109】

[実施例 2]

PVA (ポリビニルアルコール) フィルムをヨウ素 2.0 g/l、ヨウ化カリウム 4.0 g/l の水溶液に 25℃にて 240 秒浸漬し、さらにホウ酸 10 g/l の水溶液に 25℃にて 60 秒浸漬後、図 2 の形態のテンター延伸機に導入し、5.3 倍に延伸し、テンターを延伸方向に対し図 2 の如く屈曲させ、以降幅を一定に保った。80℃雰囲気乾燥させた後テンターから離脱した。左右のテンタークリップの搬送速度差は、0.05% 未満であり、導入されるフィルムの中心線と次工程に送られるフィルムの中心線のなす角は、46°であった。ここで $|L_1 - L_2|$ は 0.7 m、W は 0.7 m であり、 $|L_1 - L_2| = W$ の関係にあった。テンター出口における実質延伸方向 $A_x - C_x$ は、次工程へ送られるフィルムの中心線 22 に対し 45° 傾斜していた。テンター出口におけるシワ、フィルム変形は観察されなかった。

40

さらに、PVA ((株) クラレ製 PVA-117H) 3% 水溶液を接着剤としてケン化処理した富士写真フィルム (株) 製フジタック (セルローストリアセテート、レターデーション値 3.0 nm) と貼り合わせ、さらに 80℃で乾燥して有効幅 650 mm の偏光板を得た。得られた偏光板の吸収軸方向は、長手方向に対し 45° 傾斜していた。この偏光板の 550 nm における透過率は 43.7%、偏光度は 99.97% であった。さらに切り取るべきフィルムの辺がウェッジ状フィルムの長手方向に正確に平行になる向きにして 310 × 233 mm サイズに裁断したところ、91.5% の面積効率で辺に対して 45° 吸

50

収軸が傾斜した偏光板を得た。

次に、実施例 1 の本発明の試料 101～112、119～123 の鹼化処理したフィルムを上記偏光板と貼り合わせて防眩性反射防止フィルム付き偏光板を作製した。この偏光板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作製したところ、外光の映り込みがないために優れたコントラストが得られ、防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を有していた。

【0110】

〔実施例 3〕

上記実施例 2 の 45° 吸収軸が傾斜した偏光板作製の中の、「富士写真フィルム（株）製フジタック（セルローストリアセテート、レターデーション値 3.0 nm）」の代わりに実施例 1 の本発明の試料 101～112、119～123 の鹼化処理したフィルムを張り合わせて防眩性反射防止フィルム付き偏光板を作製した。この偏光板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作製したところ、実施例 2 と同様に、外光の映り込みがないために優れたコントラストが得られ、防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を有していた。

【0111】

〔実施例 4〕

実施例 1 で作製した本発明の試料 101～112、119～123 を、1.5 規定、55℃ の NaOH 水溶液中に 2 分間浸漬したあと中和、水洗してフィルムの裏面のトリアセチルセルロース面を鹼化処理し、ポリビニルアルコールにヨウ素を吸着させ、延伸して作製した偏光膜の片面に接着した。さらに、上記と同様の条件で鹼化処理した 80 μm の厚さのトリアセチルセルロースフィルム（TAC-TD80U、富士写真フィルム（株）製）を偏光膜のもう一方の面に接着して、偏光板を作製した。このようにして作製した偏光板を、反射防止膜側が最表面となるように透過型 TN 液晶表示装置搭載のノートパソコンの液晶表示装置（偏光選択層を有する偏光分離フィルムである住友 3M（株）製の D-BE F をバックライトと液晶セルとの間に有する）の視認側の偏光板と貼り代えたところ、背景の映りこみが極めて少なく、表示品位の非常に高い表示装置が得られた。

【0112】

〔実施例 5〕

実施例 1 で作製した本発明の試料 101～112、119～123 を貼りつけた透過型 TN 液晶セルの視認側の偏光板の液晶セル側の保護フィルム、およびバックライト側の偏光板の液晶セル側の保護フィルムに、ディスコティック構造単位の円盤面が透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化している光学補償層を有する視野角拡大フィルム（ワイドビューフィルム SA-12B、富士写真フィルム（株）製）を用いたところ、明室でのコントラストに優れ、且つ、上下左右の視野角が非常に広く、極めて視認性に優れ、表示品位の高い液晶表示装置が得られた。

【0113】

〔実施例 6〕

実施例 1 で作製した本発明の試料 101～112、119～123 を、有機 EL 表示装置の表面のガラス板に粘着剤を介して貼り合わせたところ、ガラス表面での反射が抑えられ、視認性の高い表示装置が得られた。

【0114】

〔実施例 7〕

実施例 1 で作製した本発明の試料 101～112、119～123 を用いて、片面反射防止フィルム付き偏光板を作製し、偏光板の反射防止膜を有している側の反対面に λ/4 板を張り合わせ、有機 EL 表示装置の表面のガラス板に貼り付けたところ、表面反射および、表面ガラスの内部からの反射がカットされ、極めて視認性の高い表示装置が得られた。

【0115】

【発明の効果】

10

20

30

40

50

本発明によれば（Ａ）のＥＯもしくはＰＯを付加した多官能アクリレート系化合物を（Ｂ）モノマーと併用することにより十分な反射防止性能と防汚性を有しながら耐擦傷性が向上させることができ、塗布後フィルムのモヤ状面状故障を低減した反射防止フィルムを提供することができる。また、高い生産性で製造することができる反射防止フィルムの製造方法を提供することができる。さらに、視認性の高い表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

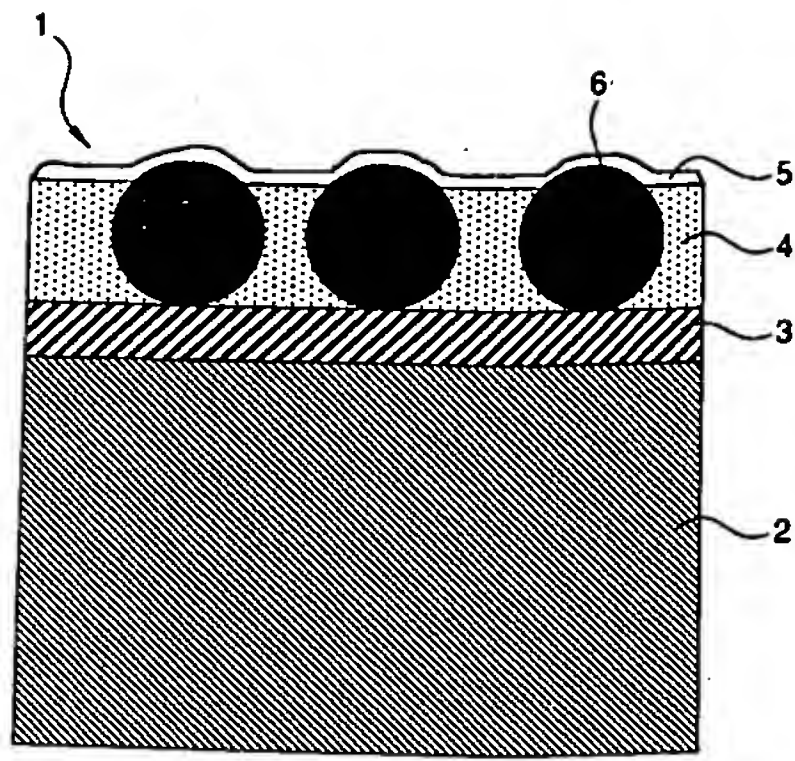
【図１】本発明の反射防止フィルムの一実施形態を示す断面模式図である。

【図２】実施例２で使用したテンター延伸機を示す概略図である。

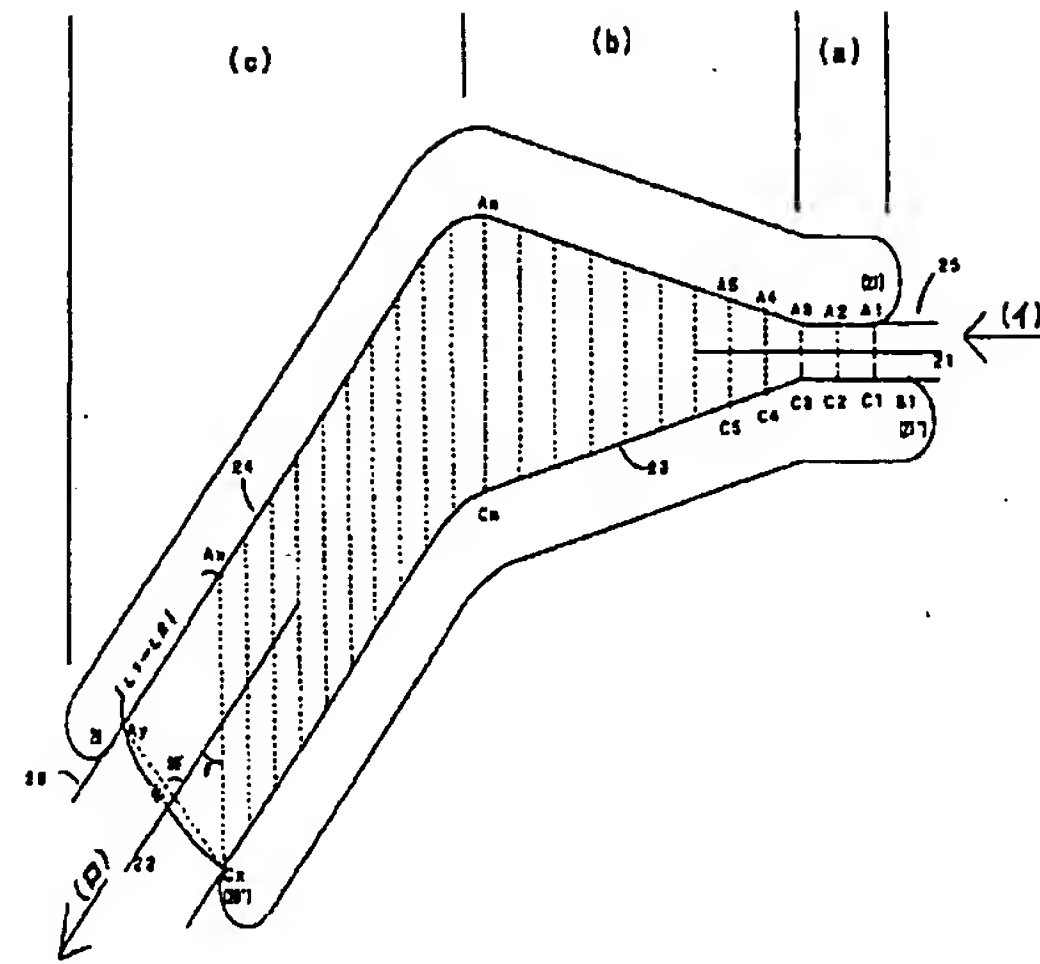
【符号の説明】

- | | | |
|-----------|--|----|
| 1 | 防眩性反射防止フィルム | 10 |
| 2 | 透明支持体 | |
| 3 | 平滑ハードコート層 | |
| 4 | 防眩性ハードコート層 | |
| 5 | 低屈折率層 | |
| 6 | マット粒子 | |
| (イ) | フィルム導入方向 | |
| (ロ) | 次工程へのフィルム搬送方向 | |
| (a) | フィルムを導入する工程 | |
| (b) | フィルムを延伸する工程 | |
| (c) | 延伸フィルムを次工程へ送る工程 | 20 |
| A 1 | フィルムの保持手段への噛み込み位置とフィルム延伸の起点位置（実質保持開始点：右） | |
| B 1 | フィルムの保持手段への噛み込み位置（左） | |
| C 1 | フィルム延伸の起点位置（実質保持開始点：左） | |
| C x | フィルム離脱位置とフィルム延伸の終点基準位置（実質保持解除点：左） | |
| A y | フィルム延伸の終点基準位置（実質保持解除点：右） | |
| L 1 - L 2 | 左右のフィルム保持手段の行程差 | |
| W | フィルムの延伸工程終端における実質幅 | |
| θ | 延伸方向とフィルム進行方向のなす角 | |
| 2 1 | 導入側フィルムの中央線 | 30 |
| 2 2 | 次工程に送られるフィルムの中央線 | |
| 2 3 | フィルム保持手段の軌跡（左） | |
| 2 4 | フィルム保持手段の軌跡（右） | |
| 2 5 | 導入側フィルム | |
| 2 6 | 次工程に送られるフィルム | |
| 2 7、2 7' | 左右のフィルム保持開始（噛み込み）点 | |
| 2 8、2 8' | 左右のフィルム保持手段からの離脱点 | |

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

G 0 2 F 1/1335

F I

G 0 2 F 1/1335 5 1 0

G 0 2 B 1/10 Z

テーマコード (参考)

(72)発明者 村松 雄造

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H049 BA02 BB62 BB65 BC22

2H091 FA07X FA07Z FA37X FA37Z FB02 FB06 FB12 HA06 HA09 KA01

LA12

2K009 AA02 AA15 CC24 DD01

4F100 AA20B AJ06A AK01A AK17B AK21A AK25C ARO0A ARO0B ASO0C BA03

BA10A BA10B CA23B EH46B EH46C JN01A JN06 JN18B